ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 DÉCEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. le **Président** signale à l'Académie que la séance annuelle des Prix aura lieu le samedi 10 décembre, au Louvre. En conséquence, il n'y aura pas de séance le lundi 12 décembre. La prochaine séance ordinaire aura donc lieu le 19 décembre. Elle sera la dernière de l'année, l'Académie ayant décidé de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le 1er jour de l'an.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Paris, le 30 novembre, de M. **Louis Bazy**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil et annonce qu'une Notice nécrologique sera lue par M. **François de Gaudart d'Allaines**.

NOTICES NÉCROLOGIQUES

Notice nécrologique sur Jules Baillaud,
Membre de la section d'Astronomie,
par M. **Charles Maurain**.

Jules Baillaud est né le 14 janvier 1876. Fils d'un éminent astronome, c'est vers l'Astronomie qu'il se dirigea. Après un court séjour à l'Observatoire de Lyon, il fut nommé à l'Observatoire de Paris, où il devint astronome titulaire en 1925, et qu'il n'a plus quitté.

Au cours de sa longue carrière, il a pris part à presque tous les travaux d'observation auxquels les astronomes se consacrent avec dévouement, travaux parfois arides et fastidieux, mais qui forment la base des connaissances. Il y a d'ailleurs trouvé l'occasion de recherches personnelles sur lesquelles je reviendrai. Mais je citerai tout de suite l'œuvre maîtresse de sa vie, qui est l'établissement de la Carte du Ciel.

Cette grande entreprise, conçue à Paris en 1896, à la suite des travaux de Paul et Prosper Henry, comportait la réalisation d'un Catalogue photo-

graphique, qui doit donner la position et la grandeur des étoiles photographiées sur des clichés à courte pose, et d'une Carte générale du Ciel, d'après la reproduction par héliogravure de clichés à longue pose. L'exécution de ce programme avait été répartie entre une vingtaine d'observatoires, dont quatre français : Paris, Bordeaux, Toulouse et Alger. Chacun de ces observatoires avait organisé un Service de la Carte du Ciel. Jules Baillaud fut affecté à ce Service dès son arrivée à l'Observatoire de Paris, et s'y donna avec ardeur.

On a pu dire que l'Astronomie photographique est née de l'entreprise de la Carte du Ciel. Des problèmes de toutes sortes s'étaient posés à ce sujet, et beaucoup n'étaient pas parfaitement résolus. A l'époque où Baillaud arrivait à Paris, le Catalogue était assez avancé, mais la Carte était très en retard et pouvait être améliorée. Baillaud étudia systématiquement la Photométrie photographique, construisit des appareils spéciaux et des lampes étalons, entreprit des recherches de Photométrie, de Sensitométrie, de Spectrophotométrie; les problèmes relatifs à la position des étoiles, déduite de mesures sur les clichés, l'ont beaucoup occupé. Il joua aussi un rôle d'un autre genre, en resserrant les relations entre les observatoires participants et stimulant l'activité de certains d'entre eux. Il eut la satisfaction de voir ses efforts et leurs résultats reconnus par sa nomination comme Président de la Commission Internationale de la Carte du Ciel.

Tout en donnant la plus grande partie de son temps à cette œuvre, Baillaud menait à bien d'autres recherches, instituant une méthode rapide de réduction des observations photographiques de petites planètes, découvrant une petite planète nouvelle et trois étoiles variables à très courtes périodes, participant à l'observation de deux éclipses de Soleil, effectuant de nombreuses missions à l'Observatoire du Pic du Midi en vue de recherches de Spectrophotométrie stellaire, et collaborant aux travaux spectroscopiques d'Arnaud de Gramont.

Il prit aussi part aux premières déterminations des différences de longitudes par la radio, et était en 1914 en Russie pour la détermination de la différence des longitudes Paris-Pulkowo, quand éclata la guerre.

Durant cette guerre, Baillaud, mobilisé dès le début, fut pendant deux ans chef d'une section de repérage de l'artillerie par le son, et pendant deux ans chef d'une section topographique. De retour à l'Observatoire, il eut à remettre sur pied les travaux suspendus, et, grâce à des aides dévouées, *termina* la prise des clichés.

Il me reste à parler d'une autre forme d'activité qui a tenu beaucoup de place dans la vie de Baillaud. En 1937, la Direction de l'Observatoire du Pic du Midi lui fut offerte. Lors de son séjour à l'Observatoire de Lyon, il avait été chargé des Services de Météorologie et d'Électricité atmosphérique, et s'était intéressé à ces sujets; il avait fait plusieurs séjours au Pic du Midi pour ses recherches de Spectroscopie; on connaissait son goût

pour les ascensions en montagne. De là cette proposition, qu'il accepta — à la condition de conserver ses fonctions à Paris — bien que sachant quelle lourde tâche il assumait ainsi. Cette tâche fut double. D'une part, améliorer les constructions et les communications, construire un téléphérique, doter l'observatoire de l'énergie électrique; d'autre part, développer les installations scientifiques et attirer à l'observatoire les chercheurs français et étrangers. Un laboratoire fut aménagé pour l'étude des rayons cosmiques par Pierre Auger et ses élèves. D'importantes recherches solaires furent entreprises à l'aide du Coronographe de Lyot. Grâce à Baillaud, le Pic du Midi a été profondément transformé, devenant un des meilleurs observatoires de montagne.

Ainsi dans cette entreprise, comme dans celle de la Carte du Ciel, Jules Baillaud est parvenu, par un travail persévérant, au résultat qu'il s'était proposé. Il a donné un bel exemple d'une laborieuse et fructueuse carrière.

Notice nécrologique sur Louis Bazy, *Membre de la section de Médecine et Chirurgie.* par M. François de Gaudart d'Allaines.

Le 23 juin 1952 vous avez élu **Louis Bazy** au fauteuil, qu'avaient illustré, avant lui, Hallé, Paul Bert, Quénu, Gosset et Hartmann. Notre confrère était régulièrement assidu à chacune de nos séances. Il retrouvait ici les nombreux et fidèles amis que lui avaient acquis la noblesse et l'affabilité de son caractère. Il y trouvait aussi le souvenir de son père qui siégea ici, de 1921 à 1934. Depuis plusieurs semaines nous étions peinés de ne plus le voir et anxieux de savoir gravement atteint cet homme actif et si jeune d'allure. Il est décédé mercredi dernier 30 novembre, peu de semaines après son maître et ami Laubry. J'ai la triste fierté de vous parler de lui.

Né en 1883, Louis Bazy fut nommé chirurgien des Hôpitaux de Paris en 1919. Sa carrière scientifique s'orienta tout d'abord dans cette voie. Des recherches sur la tuberculose rénale, les tumeurs du sein, les endométriomes du rectum portent déjà la marque de sa personnalité. Il a étudié très complètement les luxations récidivantes de l'épaule et montré que ces luxations étaient sous la dépendance de déformations de la tête humérale et souvent aussi d'une aplasie congénitale de la cavité glénoïde.

Son œuvre en chirurgie vasculaire est très importante par la part qu'il prit à l'étude de l'artériographie. Dès la parution des travaux de Reynaldo dos Santos sur l'opacification radiologique des vaisseaux, Louis Bazy explorant tout d'abord la sensibilité vasculaire aux différents produits utilisables, codifie la technique de l'artériographie en fonction de la vitesse circulatoire et étudie les différents aspects des vaisseaux rendus ainsi visibles à la radiographie. Grâce à lui fut mise au point, puis adoptée, cette admirable méthode d'exploration et de diagnostic qui a bouleversé la chirurgie des vaisseaux.

Continuant tout naturellement dans cette voie il a entrepris des travaux nouveaux sur la chirurgie artérielle. Grâce à une équipe de travail bien spécialisée, et sous le patronage de Laubry, Louis Bazy a étudié et mis au point l'opération de l'endartériectomie dont l'idée avait été imaginée par Dos Santos en 1947. L'opération consiste à ouvrir l'artère et à enlever, grâce à un plan de décollement, l'endothélium vasculaire avec les tissus et les obstacles néoformés qui obstruent la lumière du vaisseau. Avec notre Collègue, M. Champy, il a montré que rapidement il se crée un nouvel endothélium grâce à la margination des leucocytes reconstituant ainsi un vaisseau de structure normale.

L'endartériectomie, dont la mise au point et la technique sont dues à Louis Bazy, est une opération qui rend les plus grands services dans les obstructions artérielles segmentaires.

L'œuvre scientifique de Louis Bazy dépasse le domaine de la Chirurgie. Homme de culture générale étendue, il a eu, dès le début de ses recherches, une double orientation qui n'est pas commune chez les chirurgiens. Il s'est consacré de bonne heure, et avec persévérance à l'anatomie-pathologie et à la bactériologie.

Auprès du Professeur Letulle il a étudié différents problèmes d'histologie pathologique, d'abord dans le domaine gynécologique et les maladies du tube digestif, mais surtout dans l'étude spécialisée du tissu conjonctif périarticulaire. Il a montré que ce qu'on appelait kyste synovial du poignet était, en réalité, une altération particulière du tissu conjonctif qui s'autolyse et produit des formations arrondies prises pour des kystes et qui, de ce fait, récidivent souvent après leur ablation.

Les recherches de Louis Bazy en Biologie forment le travail essentiel de son œuvre. Un des principaux titres scientifiques de son père fut d'avoir été lors de la première guerre, le premier à préconiser la sérothérapie préventive du tétanos.

Or, la valeur de la sérothérapie fut mise en doute, dès ce moment, par suite de l'apparition, de plus en plus fréquente de tétanos post-sérique, ce qui diminua singulièrement la confiance dans l'utilité de la sérothérapie. A la suite des travaux de Henri Vallée et en collaboration avec lui, Louis Bazy, dès 1947, montra que l'introduction dans l'organisme humain d'un sérum hétérologue, comme le sérum de cheval, a pour effet de déterminer immédiatement l'apparition d'anticorps qui rendent de plus en plus brève et de moins en moins efficace l'action du sérum préventif.

Il fut ainsi amené à préconiser l'utilisation de la vaccination préventive à la place de la sérothérapie curative et le 25 juin 1917 il en apporta les premières et heureuses réalisations. Il me faut citer une phrase de son rapport, car depuis 43 ans qu'elle fut écrite, elle demeure toujours comme la règle du traitement curatif et préventif du tétanos :

« Tout de suite après la blessure, pratiquez, sans tarder une injection de sérum antitétanique que vous renouvellerez au besoin à quelques jours

d'intervalle, pour vous mettre à l'abri des accidents immédiats. Puis, à la faveur de l'immunité que vous aurez ainsi conférée à votre blessé, il vous sera loisible de rendre sa résistance tenace en le soumettant à la vaccination».

Le procédé primitif de L. Bazy fut ultérieurement modifié lorsque notre confrère, M. G. Ramon, fit connaître l'anatoxine et depuis la vaccination devenue obligatoire a fait disparaître le tétanos dans l'armée et dans la majeure partie de la population civile.

Ce sauvetage de nombreuses vies humaines, bilan magnifique de la prophylaxie du tétanos, commencée par son père, continuée par lui, forme dans la vie scientifique de Louis Bazy, une œuvre dont il était et pouvait être légitimement fier.

Je ne puis passer sous silence le rôle social de L. Bazy qu'il a poursuivi d'abord pendant les 25 années où il réorganisa le service médical d'un important réseau des Chemins de fer, puis comme Président de la Croix Rouge française. Dans ces deux postes il s'attacha à développer la médecine préventive : dépistage dans les camps de prisonniers des tuberculeux, dont il put ainsi faire libérer un grand nombre; création de centres ambulants de diagnostic et de traitement à l'aide de formations mobiles qui permettaient le contrôle radiologique, les différents examens de laboratoire, les soins essentiels et même les conférences éducatrices des médecins et du public.

Une telle réalisation s'est bien entendu amplifiée et étendue à d'autres domaines, mais la réalisation première fut son œuvre qu'il poursuivit avec sa tranquille ténacité et fit aboutir grâce à son autorité unanimement reconnue.

Il me reste trop peu de temps pour vous parler de l'homme que nous venons de perdre.

Louis Bazy avait reçu tous les honneurs qu'il n'avait jamais sollicités. Membre de très nombreuses sociétés françaises et étrangères, dont je ne signalerai parmi les plus recherchées que le « Royal College of Surgeons » et l' « American College of Surgeons ». Président de l'Académie de Chirurgie, Membre de l'Académie de Médecine, Commandeur de la Légion d'honneur. Voici, parmi bien d'autres, quelques-uns de ses titres. J'y ajouterai un témoignage inhabituel de l'affection et de l'estime exceptionnelles de ses collègues :

Bien que ne faisant pas partie de la Faculté de Paris, le 1er décembre 1960, sous la proposition de notre confrère, M. le Doyen Binet, à l'unanimité, le Conseil de notre Faculté lui a rendu un solennel hommage comme à l'un de ses Membres disparus.

Je ne pourrais pas terminer sans vous parler de sa famille chirurgicale, c'est-à-dire de ses élèves. L'œuvre d'un Chef d'École ne se mesure pas seulement à ses travaux, mais encore aux élèves qu'il a formés. Louis Bazy laisse de nombreux élèves en France et à l'Étranger. Hommes de valeur et de notoriété qui lui font honneur en s'inspirant de son exemple. Tous

avaient pour le Patron le respect pour son caractère entier, franc et ouvert, l'admiration pour son travail de qualité et l'affection pour celui qui savait être un Maître, tout en restant un ami tout dévoué. Pour moi qui n'avais pas eu la chance d'être son élève, j'avais la joie qu'il voulut bien, tout de même, me considérer comme étant de sa maison.

Homme de bien, homme au grand cœur, homme de travail, continuant une dynastie que vous avez ici deux fois reconnue, en lui nous perdons beaucoup.

Je crois exprimer vos sentiments en nous inclinant devant Mme Louis Bazy et devant ses enfants et en les priant d'agréer, avec nos profondes condoléances, l'assurance de notre douloureuse sympathie.

Notice nécrologique sur Ross Granville Harrison, *Correspondant pour la section de Géologie,* par M. **Pierre-Paul Grassé.**

Né en 1870, il a été, pendant de très longues années, professeur de Zoologie à l'Université de Yale, à New Haven (Connecticut).

Ses premières publications remontent à 1893. Elles ont porté sur l'Embryologie des Poissons. Mais très tôt, R. G. Harrison est passé de l'étude morphologique à l'étude expérimentale. Son nom reste attaché à la solution définitive du problème de l'origine des nerfs périphériques : Le cylindraxe de la fibre nerveuse dérive-t-il de l'allongement progressif d'une diverticule de la cellule nerveuse, ou est-il produit sur place par les files de cellules formant la gaine de Schwann ? Pour répondre à cette question, R. G. Harrison isole sur des embryons d'Amphibiens des fragments de moëlle épinière, et réussit à les faire vivre dans une goutte pendante de lymphe coagulée. Dans ces conditions, il voit les cellules de la moëlle émettre un filament qui s'allonge peu à peu, et se termine par des ramuscules amiboïdes. Ce filament est le cylindraxe et le nerf n'est qu'un faisceau de cylindraxes.

Cette belle expérience a été aussi la première réalisation de la culture *in vitro* des tissus embryonnaires. La technique imaginée par R. G. Harrison a connu une extraordinaire fortune et a donné lieu à de très importantes découvertes en Biologie cellulaire et en morphogenèse.

Harrison a montré que la survie et la différenciation des cellules prélevées sur l'organisme ne peuvent être obtenues que si l'on fournit à ces éléments un support solide, sur lequel elles développent et allongent leurs prolongements amiboïdes. Il en a donné des preuves expérimentales élégantes : Par exemple, il a cultivé des cellules embryonnaires sur des toiles d'araignée stérilisées, tendues sur de minces anneaux de verre, et sur lesquelles il déposait les fragments d'organes et la lymphe nourricière.

Enfin dans le domaine de la greffe des organes, Harrison a été un véritable pionnier. Il a pratiqué les greffes embryonnaires chez les Amphibiens, utilisant cette technique pour résoudre certains problèmes de morphogenèse, notamment la différenciation du système nerveux. C'est ainsi qu'il a soudé les moitiés antérieure et postérieure de deux embryons appartenant à des Grenouilles d'espèces différentes (*Rana sylvatica* et *Rana palustris*), l'une claire, l'autre foncée. De la sorte, il a pu montrer que le nerf latéral provient d'un véritable bourgeonnement à partir des centres nerveux de la moitié antérieure. R. G. Harrison a aussi pratiqué, avec une extraordinaire maîtrise, la transplantation d'ébauches, d'un embryon à un autre, analysant ainsi les potentialités propres à ces ébauches, et l'action de l'organisme sur elles.

L'œuvre de R. G. Harrison se recommande par son originalité et aussi par sa cohésion. Il compte parmi les meilleurs biologistes de la première moitié du XXe siècle.

R. G. Harrison était Correspondant de notre Académie depuis 1946.

Il est mort en septembre 1959.

Notice nécrologique sur Constantin Davydoff (1878-1960), *Correspondant pour la section de Zoologie* par M. Pierre-Paul Grassé.

Constantin Davydoff naquit le 18 décembre 1878 dans la petite ville de Zoubtzov (gouvernement de Tver). Il appartenait à la noblesse russe et son père fut un professeur de mathématiques réputé. Tout jeune, il manifesta du goût pour les sciences de la nature et, à sa sortie du lycée de Pskov, il avait déjà composé un manuscrit sur les oiseaux du gouvernement de Tver.

En 1895, il entra à l'Université de Saint-Pétersbourg, où il fit de brillantes études. Il fut admis dans le laboratoire de Kowalevsky qui fut l'un des fondateurs de l'Embryologie.

L'Académie des Sciences de Russie, qui, sous les Tzars comme aujourd'hui, tenait sous sa haute autorité la recherche scientifique, le chargea, en 1897, d'une mission d'ornithologie en Palestine. Léger de bourse, mais riche d'enthousiasme, il couche sous une tente improvisée et, à pied, étape après étape, accompagné d'un âne qui porte son pauvre bagage et ses récoltes, il traverse des contrées arides, sous un soleil de feu. Il revient de ce voyage très amaigri, barbu comme un patriarche. Son aspect est tel, à Jérusalem, que des pélerins le prennent pour un anachorète et implorent sa bénédiction.

L'année suivante, l'Académie des Sciences lui confie une nouvelle mission sur la faune de la mer Morte et du Negneff. Il l'accomplit comme la première, à pied et dans des conditions matérielles difficiles.

Son talent de naturaliste est tel que Kowalevsky l'engage comme assistant à la Station biologique de Sébastopol où le jeune biologiste commence

ses travaux sur la régénération de divers animaux marins, travaux qu'il poursuivit pendant de longues années.

Kowalevsky, en 1901, organise une mission d'étude en Indonésie et décide de se faire accompagner par Davydoff. Mais, en octobre 1901, le savant embryologiste meurt d'une hémorragie cérébrale. Davydoff part seul. Il explore les côtes de Java, des Moluques, de la Nouvelle-Guinée, alors fort mal connues. Ses voyages, entrepris avec des moyens précaires, sont entremêlés d'aventures pleines d'imprévu. C'était un régal que d'entendre Constantin Davydoff les narrer : un certain jour, il fut prévenu par son serviteur que, le lendemain, il serait assassiné. Un jeune homme avait décidé d'offrir la belle tête barbue du blanc à sa fiancée, afin de lui montrer sa vaillance. Davydoff eut bien du mal à s'enfuir et plus encore à sauver ses collections.

C'est au cours de ce voyage qu'il découvrit l'étrange *Hydroctena salenskii* qui tient à la fois des Méduses et des Cténaires et que tout zoologiste connaît maintenant.

De 1904 à 1910, Davydoff poursuivit avec zèle ses recherches dans divers laboratoires maritimes, mais il les interrompit toujours en quête de nouveaux matériaux. Il traverse les régions transcaspiennes, va au Caucase, pousse une pointe dans le Pamyr, séjourne en Égypte, au Soudan anglo-égyptien; puis, rentré en Russie, travaille plusieurs mois à Mourmansk.

Sa première thèse de doctorat est soutenue en 1909 et la deuxième en 1915. En Russie (il en est de même en U.R.S.S.), le doctorat ès sciences, délivré après la présentation de deux thèses originales, est réservé à une élite fort peu nombreuse, qui donne à l'Université ses professeurs.

En 1916, il devient privat dozent à l'Université de Saint-Pétersbourg. De 1917 à 1919, il professe à Perm, et, de 1920 à 1923, il donne des cours à l'Institut de Géographie de Saint-Pétersbourg, devenu Pétrograd. Il prend part à l'organisation des Facultés pour les ouvriers et fait des conférences scientifiques dans les usines. L'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. lui décerne trois prix.

Mais il faut croire qu'il s'accommode mal du nouveau régime politique, car, à la fin de 1922, il quitte la Russie à pied, sac au dos. Par la forêt de Carélie, il atteint la Finlande et arrive en France au début de 1923.

Davydoff connut, à son arrivée dans notre pays, une période difficile. Pour subsister, il accepte les plus rudes travaux; il décharge des tonneaux de vin sur les quais de Bercy. Mais très tôt, il entre en rapport avec Maurice Caullery, alors Directeur du Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés et peut consacrer la moitié de son temps à la recherche scientifique. Après son mariage, il se fixe à Banyuls où, grâce à l'aide d'Octave Duboscq, il touche une mensualité qui assure sa vie matérielle. C'est alors qu'il rédige son beau *Traité d'Embryologie des Invertébrés*.

En 1928, Davydoff est nommé assistant à l'Institut océanographique d'Indochine. Dans ce poste, il déploie, aidé par sa compagne, toutes ses

qualités de naturaliste. Ses récoltes, extrêmement abondantes et variées, ont contribué plus que toutes autres, à faire connaître les faunes marine et terrestre de l'Indochine. C'est de cette époque que datent ses très belles recherches sur les Cténaires rampants.

En 1931, il est naturalisé Français et en 1935 il est nommé Maître de recherches au Centre National de la Recherche Scientifique. En 1938, il fait un nouveau séjour en Indochine accomplissant loin à l'intérieur, jusqu'au Siam, des voyages d'exploration étonnamment fructueux.

A son retour en France, il se consacre à l'étude du matériel récolté et aussi à la rédaction de nombreux et importants chapitres du *Traité de Zoologie*. A partir de 1950, lui si robuste, si fougueux, connaît les atteintes de la maladie et, presque chaque hiver, il souffre d'affections pulmonaires. Sa vue s'affaiblit; le travail lui devient moins aisé, mais jusqu'à la fin, il ne cesse de se consacrer à la science qui fut l'animatrice de sa vie.

Ses dernières années auraient été pleinement heureuses, s'il n'avait eu au cœur la profonde nostalgie de sa terre natale. Il projetait d'y faire un bref voyage; la mort l'a surpris avant qu'il ne réalisât ce qui devait être un véritable pélerinage.

L'œuvre de Davydoff est considérable et variée; elle a pour thème fondamental l'Embryologie et l'Anatomie comparée, avec la recherche des affinités entre les divers embranchements zoologiques.

Citons ses beaux travaux sur la régénération des Némertes où il découvre que la restitution de la tête peut s'opérer selon des modalités très variées; la régulation atteint chez ces Vers une amplitude réellement extraordinaire et inégalée par les autres groupes zoologiques. C'est encore sur ces mêmes animaux qu'il découvre que le jeûne prolongé (des années) est surmonté grâce à l'autophagie et s'accompagne d'une intense perte de cellules et d'une dédifférenciation quasi totale amenant l'animal à un état paucicellulaire, voire unicellulaire.

Des recherches portant sur des sujets aussi différents que l'embryologie des Myriapodes, les organes phagocytaires des Insectes orthoptères, les organes cardiopéricardiques des Entéropneutes, attestent que C. Davydoff a possédé une connaissance encyclopédique du Règne animal. Dans le domaine de l'Embryologie et de l'Anatomie comparée, il fut le digne successeur de son maître Kowalevsky qui l'aurait sûrement reconnu pour le meilleur de ses disciples.

Avec Constantin Davydoff disparaît une des grandes figures de la Biologie contemporaine. A son épouse, à ses enfants, nous exprimons notre sympathie bien sincère.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS

M. le **Président** signale la présence de M. **Sanchez Diaz**, Président de l'Académie des sciences d'Argentine. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Le **Centre de sélection des animaux de laboratoire**, créé par le Centre national de la recherche scientifique, à Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise, communique qu'il vient d'introduire en France des techniques de la vie aseptique dans des isolateurs spéciaux. Il est à la disposition des chercheurs des disciplines scientifiques qui s'intéressent à la question des « germ free ».

Le Conseil européen pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.) annonce la formation, à Genève, d'un **Groupe d'études européen pour les recherches spatiales** (**G.E.E.R.S.**).).

L'Académie est informée de la réunion d'un **Symposium on fundamental cancer research**, organisé par « The University of Texas, M. D. Anderson Hospital and Tumor Institute », les 23, 24 et 25 février 1961 ;

du **Fifth European Congress on molecular spectroscopy**, qui se tiendra à Amsterdam, du 29 mai au 3 juin 1961.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale à l'Académie que les tomes 246 et 247 (1er et 2e semestre 1958) des *Comptes rendus* sont en distribution au Secrétariat (*).

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie l'*Annuaire pour l'an* 1961 publié par le Bureau des longitudes.

M. **Ernst Gäumann** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux de phytopathologie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume I. *Europe.* Fascicules 3 *a* IV et VIII, fascicule 5 *d* 2 (cartes). Volume III. *Asie.* Fascicules 9 *d*, 10 *c* 2 (et cartes). Volume IV. *Afrique.* Fascicules IV *a* et 10 *b*. Volume V. *Amérique latine.* Fascicule 2 *a* (et cartes).

2° Jean Hérenguel et Pierre Lelong. 1° *Étude de la vitesse d'oxydation d'un alliage d'aluminium-magnésium suivant l'orientation de la face cristalline*; 2° *Étude des désorientations internes au monocristal d'alliage aluminium-magnésium soumis à une déformation plastique*; 3° *Observations micrographiques sur le mécanisme d'attaque de l'aluminium par l'eau à*

haute température; 4° *Corrosion par l'eau à haute température de monocristaux recuits en aluminium A 9.* [Ces Mémoires constituent le développement de Notes parues dans les *Comptes rendus* (1).]

3° JEAN HÉRENGUEL et F. SANTINI. *Granulation de surface après déformation plastique. Relation avec les conditions d'écrouissage et de recuit* [*id.* (2)].

4° JEAN HÉRENGUEL et JACQUES BOGHEN. *Durcissement par chauffage sous hydrogène des alliages de magnésium contenant du zirconium* [id. (3)].

5° DONALD WHITWHAM, JACQUES BOGHEN et JEAN HÉRENGUEL. *Phénomènes d'écoulement superficiel au cours de l'oxydation à chaud. Le cas du zirconium et de ses alliages* [id. (4)].

6° *XXe Conférence de l'Union internationale de chimie pure et appliquée. Propositions de la commission de nomenclature de chimie biologique*, par DIDIER BERTRAND.

7° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude théorique et expérimentale de l'effet électron-voltaïque dans les jonctions N. P.*, par NGUYEN-VAN-DONG (Thèse, Paris).

8° id. *Étude neutronique d'une pile à neutrons thermiques au plutonium : « Proserpine ». Corrélations entre neutrons dans une réaction en chaîne*, par JEAN TACHON (Thèse, Paris).

9° Association scientifique des pays de l'Océan Indien. *Répertoire des principales organisations scientifiques de l'Océan Indien.* IV. *Madagascar et Maurice.*

10° Cours de céramique industrielle. *Céramique générale. Notions de physico-chimie*, par CH. A. JOUENNE. Tomes I et II.

11° Collection des actualités biologiques. *Histochimie et cytochimie animales. Principes et méthodes*, par LUCIEN LISON, vol. II.

12° *A history of platinum from the earliest times to the eighteen-eighties*, by DONALD MC DONALD.

13° Accademia nazionale dei XL. EDOARDO ZAVATTARI E COLL. *Biogeografia delle Isole Pelagie. Fauna : Invertebrati.*

14° U. S. Atomic energy Commission. WILLIAM H. SULLIVAN. *Trilinear chart of nuclides.*

(*) Séance du 28 novembre 1960.
(1) 232, 1951, p. 2218; 233, 1951, p. 53; 242, 1956, p. 2941; 246, 1958, p. 2481.
(2) 238, 1954, p. 688.
(3) 245, 1957, p. 2272.
(4) 243, 1956, p. 611.

RENOUVELLEMENT ANNUEL DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

M. **Arnaud Denjoy** est élu vice-président pour l'année 1961 par la majorité absolue des suffrages exprimés.

MM. **Albert Caquot** et **Gabriel Bertrand** sont réélus Membres des Commissions administratives par la majorité absolue des suffrages exprimés.

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Waclaw Sierpinski** est élu Associé étranger en remplacement de M. *Wander Johannes de Haas*, décédé.

M. **Louis Jacquinot**, Professeur à la Faculté des sciences de Paris, est adjoint à M. **Jean Lecomte**, précédemment désigné pour représenter l'Académie à la 48e session de l'**Indian Science Congress**, qui aura lieu à Roorkee, du 3 au 9 janvier 1961.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

TOPOLOGIE. — *Sur une nouvelle définition des semi-espaces de Banach.* Note (*) de M. **Maurice Fréchet.**

Pour des raisons précisées plus loin, nous modifierons, en la restreignant, la définition des semi-espaces de Banach qui avait été présentée dans nos deux Notes précédentes (1).

Nous arriverons à la conclusion de la présente Note, en partant des observations suivantes :

1. Dans nos deux Notes précédentes (1), nous avions donné deux exemples d'espaces de courbes importants vérifiant les axiomes qui servent à définir les espaces de Banach, à l'exception des axiomes :

3° $(\xi + \eta) + \zeta = \xi + (\eta + \zeta)$;

4° Si $\xi + \xi_1 = \xi + \xi_2$, alors $\xi_1 = \xi_2$.

Nous avions signalé qu'il serait intéressant de chercher à étendre les propriétés des espaces de Banach aux espaces qui vérifient les 16 axiomes de Banach, sauf peut-être les axiomes 3° et 4°. Et nous avions appelé provisoirement de tels espaces « semi-espaces de Banach ».

2. Mais en cherchant à établir cette extension, nous nous sommes aperçu qu'il serait difficile d'y atteindre en renonçant *totalement* aux axiomes 3° et 4°.

3. Or, dans un espace de Banach, ces deux axiomes ont, en particulier les conséquences suivantes :

(1) $$\|\xi - \eta\| \leqq \|\xi - \zeta\| + \|\zeta - \eta\|;$$

(2) Si $\xi - \xi_1 = 0$ (l'élément neutre), alors $\xi = \xi_1$.

4. Et, d'autre part, les exemples d'espaces de courbes mentionnés ci-dessus, d'une part, ne vérifient ni 3°, ni 4°; mais d'autre part, *vérifient les deux propriétés* (1) *et* (2) du paragraphe 3.

5. Enfin, il est possible d'étendre plusieurs propriétés des espaces de Banach aux espaces qui, non seulement vérifient les axiomes de Banach, sauf peut-être 3° et 4°, mais encore admettent les deux propriétés du paragraphe 3.

Conclusion. — Nous croyons donc devoir, à partir de maintenant, *restreindre notre première définition des semi-espaces de Banach et la limiter*, comme ci-dessus, aux espaces qui vérifient les 16 axiomes de Banach, sauf peut-être 3° et 4°, *et qui, en outre, possèdent les propriétés du paragraphe* 3, propriétés qui deviendront (dans le même ordre) les axiomes 16° *bis* et 4° *bis*.

On observe que pour $r_1 = 0$, l'axiome 16° *bis* se réduit à l'axiome 16° de Banach.

De sorte que, selon notre nouvelle définition, les axiomes qui définissent les semi-espaces de Banach sont obtenus à partir des axiomes de Banach en y supprimant l'axiome 3° et en remplaçant les axiomes 4° et 16° par les axiomes 4° *bis* et 16° *bis*.

Remarques. — I. Les démonstrations des affirmations ci-dessus paraîtront ailleurs.

II. Dans une prochaine Note, nous indiquerons quelques propriétés des semi-espaces de Banach (relevant de notre nouvelle définition).

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1258 et 1702.

HYDRAULIQUE. — *Équations générales des cheminées d'équilibre déversantes avec emploi des grandeurs relatives.* Note de M. **Léopold Escande.**

Pour l'étude générale des cheminées d'équilibre déversantes, l'emploi des grandeurs relatives réduit notablement le nombre des paramètres.

La cheminée, de section constante F, comporte un seuil déversant de longueur B, horizontal, à la cote $A = aZ_*$ au-dessus du niveau statique. $Q' = q'Q_0$ est le débit déversant à l'instant $t = t'T$ où la charge au-dessus du seuil est $Z' = Z - A = z'Z_*$.

Nous appelons $Z'_0 = z'_0 Z_*$ la valeur de la charge pour laquelle le débit déversant serait égal à Q_0 :

(1) $$Q_0 = mBZ'_0\sqrt{2gZ'_0}.$$

On a évidemment

(2) $$q' = \left(\frac{Z'}{Z'_0}\right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{z'}{z'_0}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Pour plus de généralité, nous supposons que la cheminée est munie d'un étranglement inférieur créant une perte de charge $R_0 = r_0 Z_*$ quand il est traversé par le débit Q_0.

Avec les notations habituelles, les équations générales entre grandeurs réelles s'écrivent

(3) $$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + A + Z' + \varepsilon P + \varepsilon' R = 0,$$

(4) $$fW = FV + FU + Q',$$

(5) $$P = P_0\left(\frac{W}{W_0}\right)^2,$$

(6) $$R = R_0\left[\frac{FV + Q'}{Q_0}\right]^2,$$

(7) $$Q' = Q_0\left(\frac{Z'}{Z'_0}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Avec les grandeurs relatives, les équations (5), (6) et (7) deviennent

(8) $$p = p_0 w^2,$$

(9) $$r = r_0(v + q')^2,$$

(10) $$q' = \left(\frac{z'}{z_0}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

De même, en divisant les deux membres de (4) par Q_0, on met l'équation de continuité sous la forme

(11) $$w = v + u + q' = v + u + \left(\frac{z'}{z'_0}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

On tire de (4) :

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt}=\frac{LF}{gf}\frac{dV}{dt}+\frac{LF}{gf}\frac{dU}{dt}+\frac{LQ_0}{gf}\frac{3}{2}\frac{\sqrt{Z'}}{Z'_0\sqrt{Z'_0}}\frac{dZ'}{dt}.$$

La transformation des deux premiers termes est connue; le troisième peut s'écrire

$$\frac{LF}{gf}U_0\frac{3}{2}\frac{\sqrt{z'}}{z'_0\sqrt{z'_0}}\frac{dz'}{T\,dt'}=U_0\frac{T}{2\pi}\frac{1}{2\pi}\frac{3}{2}\frac{\sqrt{z'}}{z'_0\sqrt{z'_0}}\frac{1}{T}2\pi v=Z_*\frac{3}{2}\frac{v}{z'_0\sqrt{z'_0}}\sqrt{z'}$$

puisque

$$z=z'+a,\qquad dz=dz'\qquad \text{et}\qquad \frac{dz'}{dt'}=\frac{dz}{dt'}=\frac{Z_*}{T}\frac{dZ}{dt}=\frac{2\pi}{V_0}V=2\pi v,$$

on a donc

$$\frac{1}{Z_*}\frac{L}{g}\frac{dW}{dt}=v\frac{dv}{dz'}+\frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'}+\frac{3}{2z'_0\sqrt{z'_0}}v\sqrt{z'}.$$

On en déduit immédiatement la nouvelle forme de l'équation de continuité.

Le système cherché s'écrit alors

$$v\frac{dv}{dz'}+\frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'}+\frac{3}{2z'_0\sqrt{z'_0}}v\sqrt{z'}+a+z'+\varepsilon p+\varepsilon' r=0,$$

$$w=v+u+q',$$

$$q'=\frac{z'\sqrt{z'}}{z'_0\sqrt{z'_0}},$$

$$p=p_0w^2,\qquad |\varepsilon|=1,\qquad \text{signe de }\varepsilon=\text{signe de }w,$$

$$r=r_0(v+q')^2=r_0(w-u)^2,\qquad |\varepsilon'|=1,\qquad \text{signe }\varepsilon'=\text{signe }(v+q')=\text{signe }(w-u),$$

avec

$$\frac{dz'}{dt'}=2\pi v.$$

La pression sous l'étranglement comptée au-dessus de la valeur correspondant au niveau statique, au repos, a pour valeur $Y=yZ_*$ avec

$$y=a+z'+\varepsilon' r.$$

Un élément intéressant correspond au volume déversé Ω, auquel nous faisons correspondre la grandeur relative

$$\omega=\frac{\Omega}{Q_0T}.$$

On a

$$\frac{d\omega}{dt'}=\frac{1}{Q_0T}T\frac{d\Omega}{dt}=\frac{Q'}{Q_0}=q'.$$

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Action de l'ammoniaque et de la β-picoline sur les iridodisulfates.* Note de M. **Marcel Delépine** [1].

Comme complément à ses recherches sur les produits initialement appelés iridodisulfates, l'auteur ajoute deux nouveaux exemples à celui dont il fit état en 1910 sous le titre : *Action de la pyridine sur les iridodisulfates.* L'essentiel de ces réactions est qu'une molécule d'eau présente dans les iridodisulfates simples est remplacée par une molécule de base azotée et qu'une ionisation possible de la molécule d'eau étant supprimée, le nombre de valences électronégatives du radical iridié se limite à 4, conformément à une formule proposée récemment.

Dans une Note antérieure [2], j'ai signalé que la pyridine, agissant sur les combinaisons appelées alors iridodisulfates, se substituait à l'eau figurant dans leur formule. Un travail récent [3] a montré que les structures attribuées autrefois à l'acide iridodisulfurique, soit

$$H_2[Ir^{III}(H_2O)(OH)(SO_4)_2] \quad \text{ou} \quad H_3[Ir^{III}(OH)_2(SO_4)_2]$$

devaient être remplacées par la suivante :

$$H_{4+n}[NIr_2^{IV}Ir^{III}(H_2O)_{3-n}(OH)_n(SO_4)_6].$$

Dans cette formule, le remplacement des trois H_2O par de la pyridine (soit $n = 0$), conduit à des sels tels que (avec M = une valence)

$$M_4[NIr_2^{IV}Ir^{III}(C_5H_5N)_3(SO_4)_6].$$

En fait, il fut préparé des sels avec $M_4 = K_4$ ou Na_4, Ag_4, Ba_2.

En raison de la constitution nouvelle, on pourrait appeler ces sels pyridinés, nitrures tri-iridio (IV), (IV), (III), tripyridino-hexasulfates.

Étant donné les différences (légères toutefois) résultant des changements de formules, je me suis reporté à mes analyses d'antan; elles s'accordent convenablement avec la nouvelle structure. (Ces analyses ne furent pas incorporées dans la Note, j'avais même pris la peine de doser le carbone.) Exemple (avec Ir = 192,2; Py = C_5H_5N).

Sel de potassium :

$$K_4[NIr_3Py_3(SO_4)_6] + 6H_2O.$$

Calculé %, Ir 34,54; K 9,37; C 10,75; H 1,62; H_2O à 100°, 6,47; trouvé %, Ir 34,56; K 9,38; C 10,71; H 2,03; H_2O à 100°, 6,75.

Cela m'a engagé à consolider la structure proposée en substituant à l'eau de l'ammoniaque au lieu de pyridine et à y joindre un essai avec une picoline (la β-méthylpyridine).

Dérivés ammoniés [$(NH_3)_3$ au lieu de $(H_2O)_3$]. — *Sel d'ammonium.* — Si l'on prend 3 g d'iridodisulfate d'ammonium dans 40 g d'eau, porte le mélange à l'ébullition, ajoute 2,7 g d'ammoniaque ($d = 0,92$) et fait bouillir environ 1 mn, la couleur brune du début, due à la formation du sel en $(NH_4)_7$ (avec $n = 3$ dans la formule de l'iridodisulfate), passe au vert

intense. On laisse ensuite revenir à la température ordinaire. Il se dépose des cristaux verts, mélange d'hexagones, de triangles et d'aiguilles très fines (au microscope). On augmente le rendement par addition d'une solution concentrée de sulfate d'ammonium.

Le nouveau sel est soluble à 20° dans environ 60 parties d'eau. Cette solution ne précipite pas les solutions de sels de : Li, Na, Cu'', Hg'', Ca, Nd, Th, Mg, Zn, Cd, Al, In, Co, Ni, Fe'', Fe''', Cr''', UrO, Bi, mais elle précipite par addition des sels de NH_4, K, Rb, Cs, Ag, Hg', Tl', Sr, Ba, Pb, en donnant des cristallisations très nettes (au microscope).

La solution verte ne change pas de couleur par addition d'alcali à froid; si l'alcali est de la potasse en abondance, il se précipite un sel ammonié de potassium par suite du remplacement de l'ammonium par du potassium.

L'analyse du sel d'ammonium correspond à la formule :

$$(NH_4)_4[NIr_3(NH_3)_3(SO_4)_6] + 4H_2O.$$

Calculé %, Ir 42,32; N (total) 8,22; H_2O 5,28; trouvé %, Ir 42,34; N 8,59-8,70; H_2O 5,26.

Sel ammonié de potassium. — On dissout 1 g du sel précédent dans 100 g d'eau en tiédissant pour bien le dissoudre et l'on verse la solution (refroidie) dans 5,3 g de solution de potasse ($d = 1,33$) dilués dans 50 g d'eau; le précipité ayant paru peu important, on a ajouté 10 g de solution de potasse. On récolte 0,7 g de sel bien vert; ce sont de petites aiguilles solubles en 300 parties d'eau environ à froid; l'analyse correspond à la formule

$$K_4[NIr_3(NH_3)_3(SO_4)_6] + 3H_2O.$$

Calculé %, H_2O à 100°, 3,78; Ir + SO_4K_2, 64,75; K 10,94; Ir 40,36; trouvé %, H_2O à 100°, 4,40; 4,0; Ir + SO_4K_2, 64,9; 64,1; K 10,95; Ir 39,3.

Un dosage d'azote a donné 4,17 % au lieu de 3,92 calculé.

Bien que les analyses ne soient pas idéales, on voit que le grand excès de potasse utilisé n'a pas poussé la teneur en potassium au-delà de 4 K.

Sel ammonié de baryum. — On dissout 1 g de sel ammonié d'ammonium dans 100 g d'eau et dirige la solution dans une solution de 2 g d'acétate de baryum en 50 g d'eau. On récolte environ 1 g d'un sel vert qui se dépose en aiguilles très fines se groupant souvent en rayons autour d'un point central.

Un dosage de baryum a été effectué en détruisant ce sel par fusion dans un mélange de 5 parties de CO_3K_2 + 5 parties de CO_3Na_2 + 2 parties d'oxalate de potassium; le mélange d'iridium et de CO_3Ba a été séparé par lavage à l'eau, puis traité par HCl; de la solution chlorhydrique on a précipité le baryum sous forme de sulfate.

La formule $Ba_2[N\,Ir_3(NH_3)_3(SO_4)_6] + 2H_2O$ convient.

Calculé %, $2H_2O$ 2,35; Ba 17,97; trouvé %, perte à 100°, 2,5; Ba 18,3.

Ce sel est peu soluble dans l'eau : 1 pour 2100 environ vers 20°.

Sels picolinés [$(C_6H_7N)_3$ au lieu de $(H_2O)_3$]. — Les trois picolines

agissent sur l'iridodisulfate d'ammonium comme la pyridine elle-même. Toutefois, c'est avec la picoline β que les expériences réussissent le mieux et l'on s'est limité à cette base.

Pour la réaction on prend 1 g d'iridodisulfate d'ammonium en 20 g d'eau; on ajoute 0,6 g de picoline β et porte à l'ébullition pendant 1 mn; le liquide conserve sa couleur verte intense. On laisse refroidir une douzaine d'heures; il se sépare 0,85 g d'un sel vert bien cristallisé en longues aiguilles (au microscope). L'analyse ayant donné 35 % d'iridium sur le sel séché à 100°, alors qu'on calculerait 37,98 pour un sel tétrammoniacal, on a supposé que la picoline avait remplacé partiellement l'ammoniaque d'un sel en $(NH_4)_4$; une formule telle que

$$(PicH)_{1.7}(NH_4)_{2.3}[NIr_3(Pic)_3(SO_4)_6]$$

exigerait 35 % d'iridium. En fait, le sel en question additionné de potasse laisse dégager une odeur d'ammoniaque et de picoline. Cette addition ne donne aucune couleur de sel basique. On s'est donc contenté de préparer le sel en K_4.

Sel picoliné de potassium $K_4[N\,Ir_3(Pic)_3(SO_4)_6] + 4H_2O$. — Pour préparer ce sel, on a pris le corps précédent et on l'a dissous en 100 parties d'eau à chaud et après avoir ramené la solution presque à la température ordinaire on a jouté 20 g de solution de potasse ($d = 1,33$). Il se fait un précipité vert surmonté d'un liquide presque incolore. Après essorage, lavages successifs à l'alcool à 1/2, à l'alcool et à l'éther on récolte des cristaux verts dont l'analyse correspond à la formule ci-dessus. Calculé %, H_2O 4,3; K 9,34; trouvé %, H_2O 4,19; K 9,39.

On peut préparer plus directement ce sel en partant de l'iridodisulfate vert en K_4 au lieu du sel d'ammonium; l'analyse donne des résultats convenables. Calculé %, H_2O 4,3; Ir 34,43; K 9,34; trouvé %, H_2O 3,67; Ir 34,5; K 9,15. Il se dissout dans environ 70 parties d'eau à la température ordinaire.

Un examen assez superficiel montre que les solutions de ces sels ne précipitent pas les sels de baryum ou de thallium dans les conditions où le sel ammonié de NH_4 ou de potassium le fait.

(1) Avec l'assistance de Mlle Fernande Larèze (du C. N. R. S.).

(2) M. Delépine, *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 878.

(3) M. Delépine, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2682 et 3764; *Ann. Chim.*, 13e série, 4, 1959, p. 1115.

(*Laboratoire de Chimie organique des hormones, Collège de France.*)

GÉOCHIMIE. — *Complément à une Note précédente sur la théorie persédimentaire.* Note de M. **René Perrin.**

Dans ma Note précédente ayant trait à la théorie persédimentaire de W. Nieuwenkamp [1], j'ai dit que l'énorme quantité de gneiss, migmatites, granites, constatable dans l'écorce aurait dû correspondre, selon ladite théorie, à une libération de quantités gigantesques de HCl dont on ne retrouve pas la trace; le bilan du chlore s'oppose à la conception persédimentaire.

A la réflexion, il peut m'être objecté que le chlore lui-même a été recyclé au même titre que le sodium. Le processus serait le suivant : lors d'un métamorphisme, SiO_2 et Al_2O_3 déplacent le Cl du NaCl sous forme de Cl ou HCl, pour former les feldspaths; Cl ou HCl expulsés attaquent ensuite les minéraux sodiques des terrains superposés et reforment la même quantité de NaCl que celle qui avait donné naissance aux feldspaths. Il y a ainsi finalement reconstitution complète du NaCl qui a servi à la feldspathisation; il devient disponible pour une autre migmatisation, etc. On envisagerait de la sorte un double recyclage de sodium et chlore en quantités proportionnelles. Mais cette hypothèse se heurte à des objections à mon avis dirimantes :

1° Un tel double recyclage suffirait pour fournir tout le sodium nécessaire à la migmatisation ou granitisation au prix de la dissolution par HCl d'une partie du sodium des terrains sédimentaires superposés aux roches métamorphiques.

Mais, d'autre part, l'appauvrissement en sodium dû à l'érosion, indépendamment d'une attaque par HCl, est un fait d'observation; que deviendrait, dans cette conception, le sodium ainsi libéré par l'érosion, qui devrait s'ajouter au sodium dissous par HCl; on retrouve intégralement le problème du bilan du sodium qui a suggéré à Nieuwenkamp sa théorie : quel est le sort du sodium libéré par l'érosion ? Le problème n'est donc nullement résolu de la sorte.

2° Cette réutilisation du HCl libéré par la silicification devrait avoir comme conséquence un appauvrissement particulier en sodium des couches sédimentaires qui surplombent les séries métamorphiques, gneissiques ou granitiques en particulier. Pareil fait n'a jamais été observé à ma connaissance.

Les conclusions de ma Note précédente m'apparaissent donc valables. Si séduisante qu'elle soit au premier abord, la théorie persédimentaire n'est point acceptable telle quelle. J'avais ajouté que l'observation géologique mettait souvent en évidence, dans des cas de migmatisation et graniti-

sation, des apports « juvéniles » de sodium indiscutables. Un bel exemple, très bien étudié, en est donné par MM. G. Guitard et A. Autran (²) pour le granite de Mont-Louis, dans les Pyrénées, qui a remplacé in situ *des mica-schistes de la série de Canaveilles. L'apport de sodium est à la fois indiscutable et important.*

(¹) R. Perrin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1766.
(²) G. Guitard et A. Autran, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, t. 7, 1957, p. 245-270.

ZOOLOGIE. — *Les Myxosporidies sont des organismes pluricellulaires.* Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé.**

Classiquement, les Cnidosporidies sont insérées parmi les Protozoaires, et considérées comme une unité systématique isolée.

On sait que leurs spores de structure complexe contiennent, outre un germe binucléé, une ou plusieurs formations rappelant le cnidocyste à filament spiral des Cnidaires, et dérivent d'éléments particuliers qualifiés de *cellules endogènes*. La sexualité et particulièrement la fécondation ne sont pas connues avec certitude chez les Cnidospories; on sait sûrement qu'elles s'effectuent par les cellules endogènes et ne comportent pas de gamètes différenciés en spermatozoïdes et en œufs.

Afin d'élucider la véritable nature de ces êtres singuliers, voués au parasitisme, nous avons entrepris l'étude au microscope électronique de l'un d'eux : la Myxosporidie, qui vit dans la vésicule biliaire des Hippocampes (*Hippocampa*) *Sphæromyxa sabrazesi*.

Le parasite est un plasmode; âgé, il est aplati en une feuille plus ou moins circulaire, visible à l'œil nu, mesurant jusqu'à 4 000 μ de diamètre et épaisse de quelque 10 à 20 μ.

Les coupes transversales révèlent que la prétendue bordure en brosse du plasmode se compose de villosités irrégulières, plus ou moins proches les unes des autres, plus ou moins hautes et parfois anastomosées. Elles ressemblent, en moins régulier, aux microplis longitudinaux des Grégarines et des Opalines. Nous avons déjà fait remarquer que le développement de tels plis tégumentaux coïncide, chez les espèces parasites, à un régime osmotrophe aux dépens d'un milieu moyennement riche en matières nutritives.

La membrane limitant le corps de *Sphæromyxa* apparaît sur les photographies comme une ligne très mince: c'est une des moins différenciées des membranes cellulaires qu'il nous ait été donné d'observer. Les microvillosités sont ici de délicates expansions du corps, faites de hyaloplasme et beaucoup trop minces pour que des mitochondries puissent s'y insinuer.

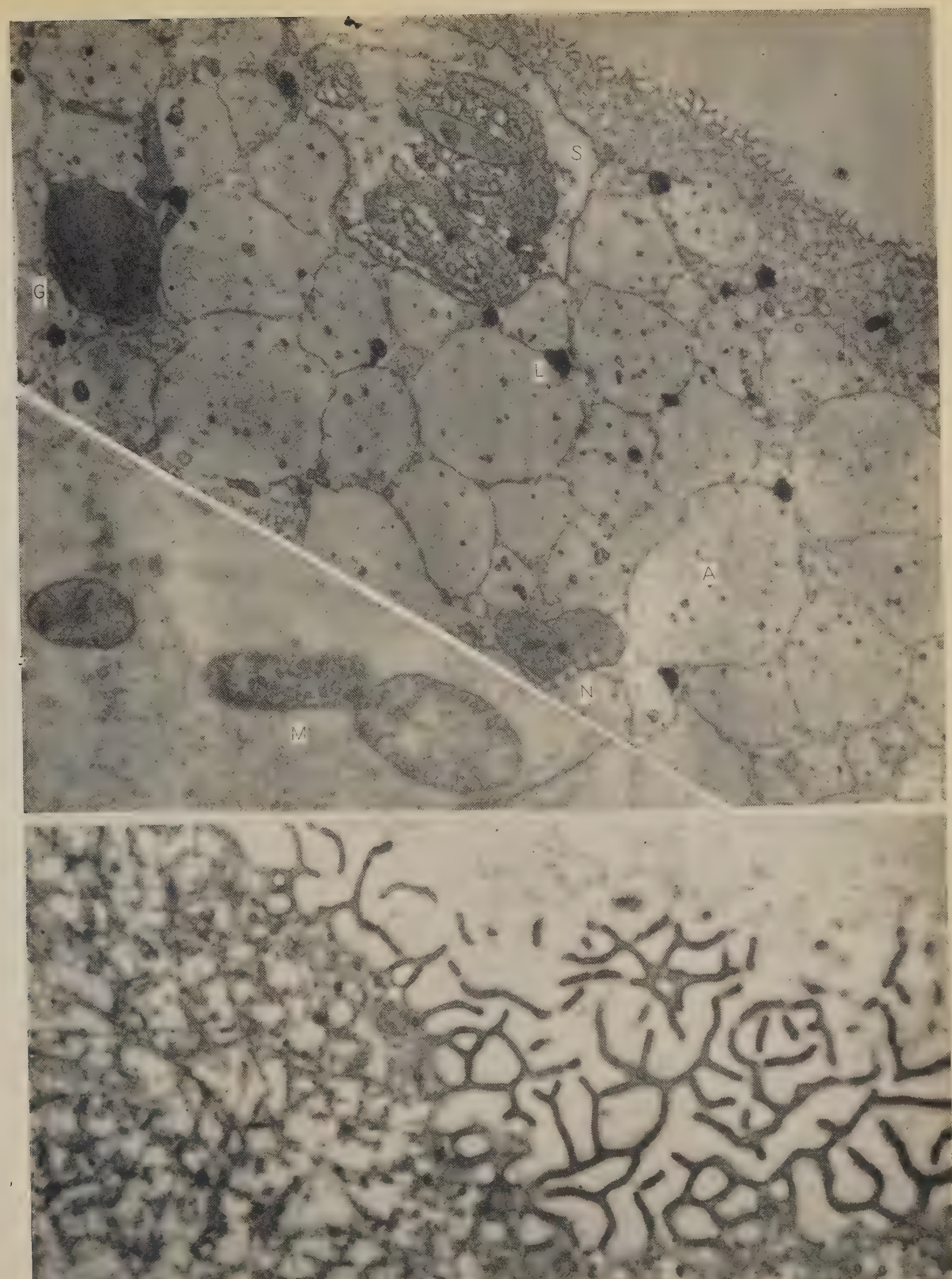
Le plasmode contient d'énormes vacuoles, ou mieux alvéoles, dont le contenu n'a pas été étudié chimiquement et qui ne laissent entre elles que de minces travées cytoplasmiques (*figure*).

EXPLICATION DES PLANCHES.

Pl. I. — A, coupe à travers une *Sphæromyxa sabrazesi*, montrant la structure du plasmode, mais passant en dehors des noyaux (Gr × 20 000); B, coupe très oblique montrant les anastomoses entre les microvillosités de la surface; C, fragment de plasmode avec 3 mitochondries (G × 32 500).

Pl. II. — Deux noyaux somatiques au sein du plasmode (Gr × 20 000).

PLANCHE I.



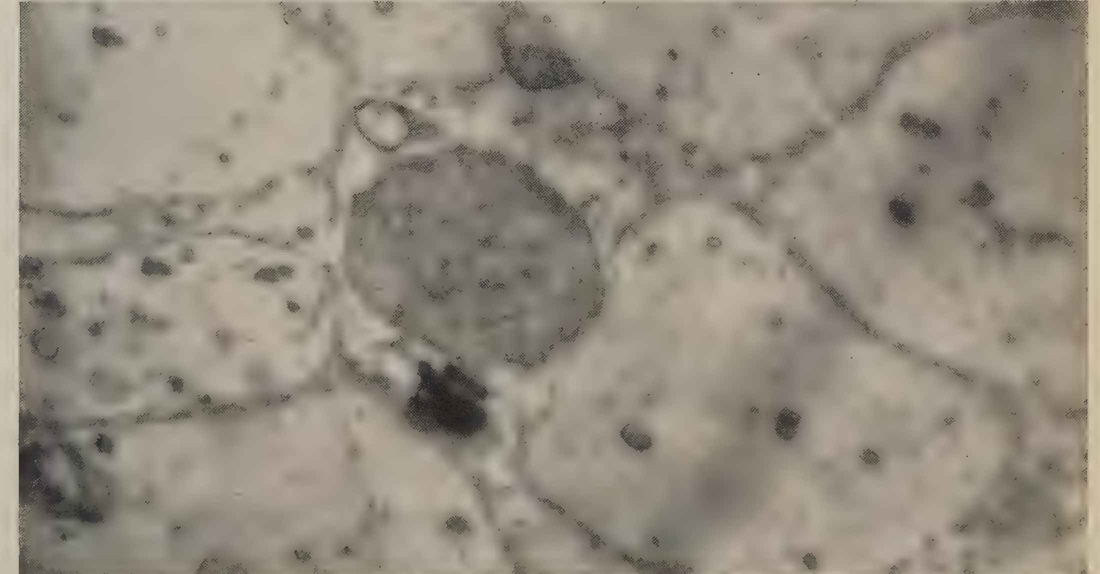
C

A

B

PLANCHE II.

A



B

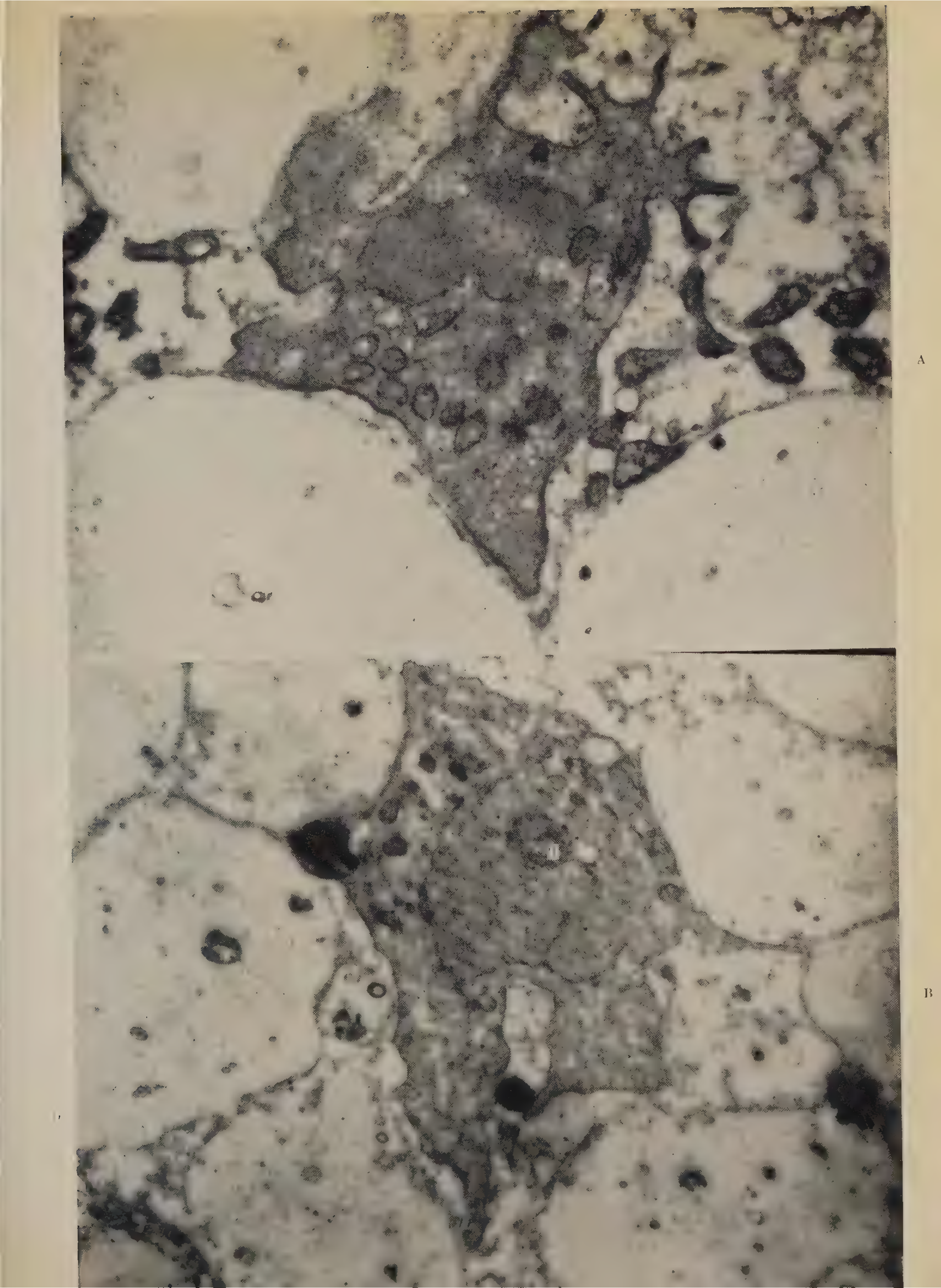
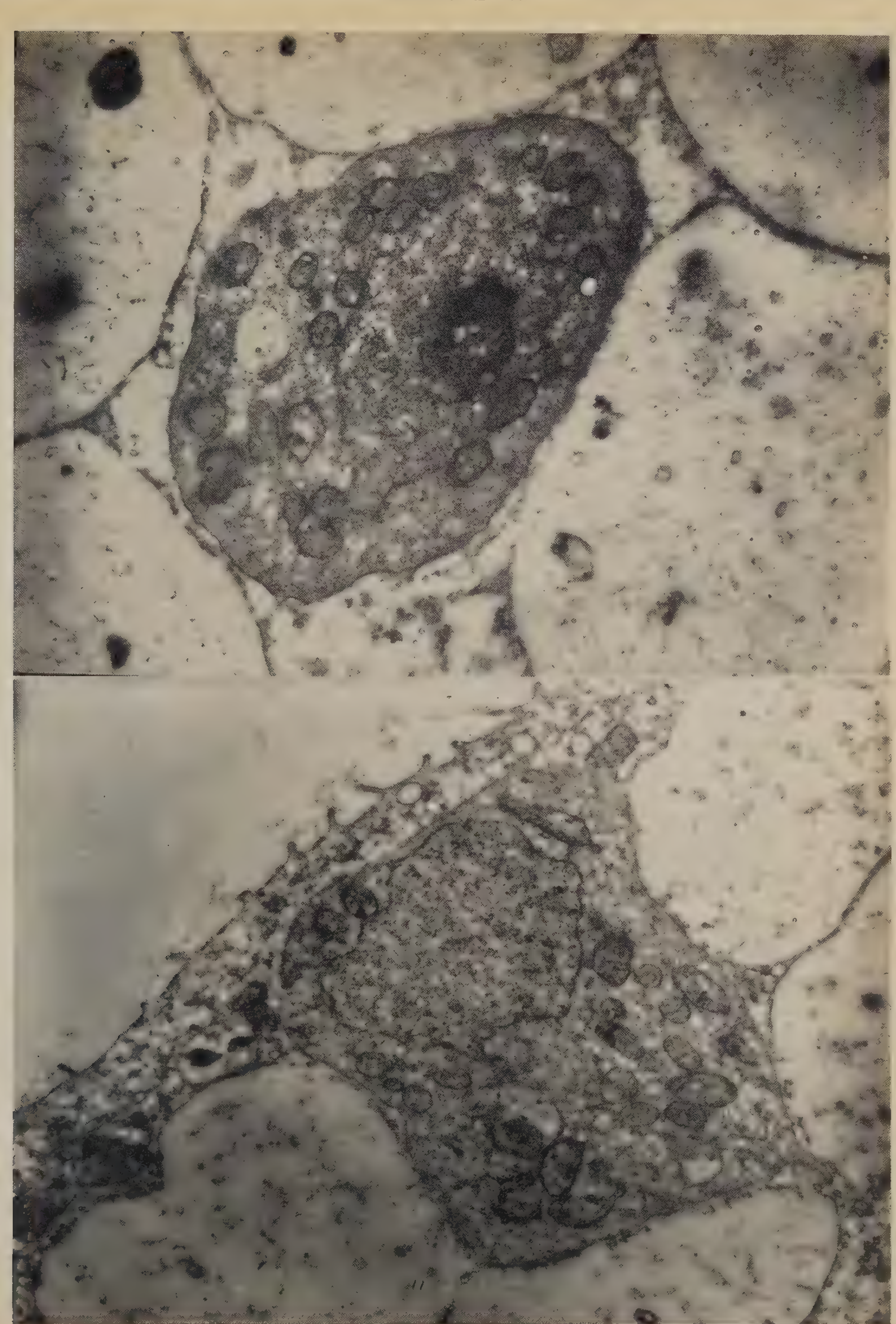

A
B

PLANCHE IV.



A

B

Pl. III. — Deux cellules germinales de forme amiboïde, à gros noyau lobé (Gr × 16 000).
Pl. IV. — Deux cellules germinales à contour régulier (Gr × 20 000).
M, mitochondries; *N*, noyau; *n*, nucléoles; *A*, alvéoles cytoplasmiques;
L, enclaves lipidiques.

Le cytoplasme périphérique et les travées de quelque épaisseur contiennent de nombreuses et grosses mitochondries à tubules internes, plutôt courts et épais.

Des gouttes de lipides osmioréducteurs s'observent çà et là dans le cytoplasme, mais abondent toujours au bord du disque plasmodial. Nous n'avons observé sur nos coupes ni dictyosomes, ni ergastoplasme. Étant donné le nombre encore faible de nos photographies (un peu plus de 500), cette observation négative signifie, tout au plus, que ces organites ne sont pas abondants chez *Sphæromyxa*, nous nous garderons bien d'affirmer qu'ils y sont absents.

Cà et là dans le plasmode, on observe des noyaux mesurant environ 3 à 4 μ, qui baignent directement dans le cytoplasme : nous les qualifierons de *somatiques*, car ils ne participent pas à la reproduction et contrôlent les fonctions trophiques de l'organisme.

On découvre, au sein du plasmode, des cellules parfaitement isolées possédant une membrane opaque aux électrons et trois à quatre fois plus épaisse que celle du plasmode; ces cellules baignent directement dans le cytoplasme ambiant; lorsque se déroulent les processus sexuels, elles en sont séparées par un étroit espace, sans doute plein de liquide. Ces cellules, sur les photographies, apparaissent nettement plus sombres que le plasmode les contenant. Elles correspondent aux éléments endogènes des auteurs et nous les désignerons désormais sous le nom de *cellules germinales*, car ce sont elles qui assurent la reproduction sexuée de l'animalcule.

Dans la présente Note, nous ne prenons en considération que les cellules germinales dans lesquelles nous ne relevons aucun signe d'activité reproductrice. Nous nous réservons d'exposer, dans une autre publication, leurs transformations et la sporulation.

De telles cellules germinales se présentent comme des Amibes à pseudopodes longs et fins. Elles possèdent vraisemblablement la faculté de se déplacer à l'intérieur du plasmode, comme le font tant de gonocytes primaires dans l'embryon ou même dans l'adulte (Cnidaires) des Métazoaires. Leur position nous a paru quelconque; toutefois elles sont plus rares sur les bords du disque que dans les régions centrales.

Le volumineux noyau des cellules germinales a un contour irrégulier et parfois fortement lobé. Sur diverses coupes, la membrane nucléaire se montre double; mais le feuillet externe, non saupoudré de grains de Palade, n'a pas les caractères d'un ergastoplasme typique. Le noyau contient un nucléole assez volumineux; nos fixateurs n'ont pas conservé la structure des chromosomes. La cellule germinale possède un riche chondriome et des enclaves lipidiques, opaques aux électrons et très irrégulières de contour.

Çà et là des espaces clairs correspondent probablement à des vacuoles à contenu plus ou moins aqueux.

De cette étude, nous retiendrons que dans la Myxosporidie, la séparation entre germen et soma est aussi nette, à l'état syncytial près du soma, que dans un Métazoaire simple, où le germen se trouve dissocié en éléments séparés (Cnidaires, nombreuses Polychètes, etc).

En fait, les Myxosporidies dépassent le stade polyénergide; adultes, ils ne se composent pas, comme les véritables Protozoaires, d'énergides équipotentielles, mais bien de deux sortes de constituants aux fonctions et aux destinées différentes.

Autrement dit, on est désormais certain que les Myxosporidies, et vraisemblablement toutes les Cnidosporidies, ne répondent pas à la définition classique des Protozoaires. Elles concrétisent un stade plus avancé de l'évolution, ayant atteint un état d'incontestable différenciation cellulaire. Elles se sont évadées du « cadre unicellulaire » dans lequel demeurent enfermés les Protozoaires, même les plus riches en organites spécialisés.

Elles ne sont pourtant point des Métazoaires, car ceux-ci sont caractérisés non seulement par la multiplicité et la diversité de leurs cellules, mais par leur mode de reproduction sexuée qui s'opère toujours par le moyen de spermatozoïdes, construits sur un plan invariable, et d'œufs.

Sans anticiper sur nos publications à venir, nous dirons qu'au cours de leur reproduction sexuée, les Myxosporidies ne font pas appel à des gamètes, non morphologiquement dissemblables et que leur dissémination par spores accuse leur séparation d'avec les Métazoaires.

Il est vraisemblable que les Cnidosporidies se sont formées à partir de Protozoaires peut-être déjà parasites, qui se sont engagés dans la voie de la différenciation cellulaire, mais selon un processus distinct de celui qui a donné naissance aux Métazoaires. Très vraisemblablement Cnidosporidies et Métazoaires ont pour souches originelles des groupes différents de Protozoaires.

Les Cnidosporidies constituent donc un phylum autonome où s'ébauche la différenciation cellulaire mais qui, très tôt, s'est arrêté dans son évolution, peut-être à cause de son parasitisme. Systématiquement, elles ont la valeur d'un embranchement. Elles apportent un nouvel exemple de la complexité de l'évolution à tous les degrés de l'échelle zoologique. Elles montrent que des tendances évolutives, grossièrement parallèles, se sont manifestées dans des groupes zoologiques distincts et ont abouti à des états analogues. Bien que très inégalement adaptés, les produits de ces évolutions ont connu le succès puisque leurs descendants ont persisté jusqu'à nous.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction de Réformatsky sur les cyclocitrals.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Joseph Neyrolles**.

La déshydratation des alcools-esters formés dans la réaction de Réformatsky sur les cyclocitrals se caractérise par la nette prépondérance des produits de forme rétro sur les produits α, β-éthyléniques, en particulier lorsque la réaction est effectuée avec l'α-bromopropionate de méthyle,

L'addition de l'énolbromozincique ([1]) du bromacétate d'éthyle à l'α-cyclocitral n'introduit aucune possibilité de stéréoisométrie ([2]).

L'alcool-ester (I) $É_{0,1}$ 120° ($C_{14}H_{24}O_3$, calculé %, C 69,96; H 10,07; trouvé %, C 69,88; H 10,00) est chauffé avec SO_4KH; le mélange obtenu par déshydratation absorbe faiblement avec un sommet très aplati à 216 mμ, ε = 4 000 et un autre à 275 mμ, ε = 1500. Ces valeurs très faibles de ε sont dues à une assez forte proportion de γ-lactone saturée contenue dans le mélange C=O, 5,63 μ. Une bande large à 5,78 μ qui peut correspondre à une δ-lactone α, β-éthylénique ou un ester, est également observée.

La saponification de ce mélange permet d'isoler (II) dans les produits neutres F 63°, C = O, 5,62 μ, $C_{12}H_{18}O_2$, calculé %, C 74,18; H 9,34; trouvé %, C 74,12; H 9,30. Les eaux de cristallisation contiennent une δ-lactone liquide α, β-éthylénique (III) purifiée par chromatographie sur alumine neutre C = O, 5,76μ ; λ_{max} 218 mμ, ε = 9 000. La partie acide régénérée de sa solution sodique donne un acide λ_{max} 275 mμ, ε = 10 200 qui se lactonise intégralement en (III) par l'acide formique.

Le β-cyclocitral donne avec le bromacétate d'éthyle, l'alcool-ester (IV), $C_{14}H_{24}O_3$, calculé %, C 69,96; H 10,07; trouvé %, C 70,05; H 10,17.

La déshydratation de (IV) sur SO_4KH est rapidement effectuée au cours du chauffage en raison de sa nature allylique. Les produits de déshydratation semblent appartenir à deux types : d'une part les produits rétro, γ-lactone (II) F 63°, ester (VI *a*) λ_{max} 234 mμ, ε = 6 000 formés au cours d'un processus de déshydratation allylique, d'autre part un ester diénique entièrement conjugué (VII) λ_{max} 273 mμ, ε = 5 000. La saponification a permis d'isoler la γ-lactone saturée (II) dans les produits neutres. Dans les parties acides, la cristallisation fractionnée conduit à deux acides (VI*b*) et (V). L'acide liquide (VI*b*) λ_{max} 233 mμ, ε = 9 000 est lactonisé en (II) par l'acide formique. L'acide cristallisé (V) F 109°, λ_{max} 280 mμ, ε = 12 000 est identique à l'acide β-cyclocitrylidène acétique trans obtenu dans la réaction haloforme sur la β-ionone ([3]).

Les esters-alcools formés à partir de l'α et du β-cyclocitral se déshydratent pour donner des produits partiellement identiques de type rétro. Les structures des esters α, β-éthyléniques diffèrent : elle est cis pour l'acide éthylénique provenant de la forme α et trans pour celui provenant de l'isomère β.

Dans le cas de l'α-bromopropionate d'éthyle, l'introduction du groupe méthyle va créer une stéréoisomérie particulière pour l'énolbromozincique dépendante de l'addition la plus favorable sur le carbonyle ([7]) : l'attaque du groupe électrophile (aldéhyde) devant se faire du côté le moins substitué de l'énol bromozincique, donnant (VIII).

Une attaque inverse de l'énolbromozincique conduirait à l'isomère (IX).

L'alcool-ester (VIII), $C_{15}H_{26}O_3$, calculé %, C 70,83; H 10,30; trouvé %, C 70,79; H 10,27, est déshydraté par chauffage sur SO_4KH et conduit à un mélange de γ-lactone, $C_{13}H_2O_2$, calculé %, C 76,42; H 9,87, et d'ester $C_{15}H_{24}O_2$, calculé %, C 77,53; H 10,41; trouvé %, C 77,01; H 10,19. C = O, γ-lactone 5,63 μ ; C = O ester à 5,77 μ, λ_{max} 234 mμ, ε = 5 000. La saponification permet d'isoler la γ-lactone (XII) pure dans les produits neutres : trouvé %, C 76,24; H 9,78; C = O, 5,63 μ. L'acide (XIV) est régénéré de la solution alcaline $É_{0,1}$ 112°; $C_{13}H_{20}O_2$, calculé %, C 76,42; H 9,87; trouvé %, C 76,31; H 9,81; C = O, 5,85 μ; λ_{max} 233 mμ, ε = 7 000. Après plusieurs cristallisations on retire un ester *p*-bromophénacylique F 111°. L'ensemble de cet acide (XIV *a*, *b*) a été lactonisé par l'acide formique en un mélange de γ et de δ-lactone riche en forme γ, C = O, 5,63 et 5,79 μ. La γ-lactone est identique à (XII) : elle est réduite par $AlLiH_4$ en glycol (XV), F 79°, $C_{13}H_{24}O_2$, calculé %, C 73,53; H 11,39; trouvé %, C 73,48; H 11,22.

Dans le cas du β-cyclocitral les exigences stériques sont les mêmes et l'on peut considérer l'isomère (X) comme s'étant formé de préférence à (XI).

X XI

La déshydratation de (X), $C_{15}H_{26}O_3$, calculé %, C 70,83; H 10,30; trouvé %, C 70,91; H 10,26; par chauffage avec SO_4KH est très rapide étant donné la nature allylique de l'alcool. Cette déshydratation s'effectue suivant un processus rétro, unique puisqu'on isole la γ-lactone (XII) à côté de l'ester (XIII *a*) qui après saponification en acide (XIV *a*) sera lactonisé en (XII). Dans cette série un seul produit rétro est obtenu qui ne conduit pas à une δ-lactone. Nous pensons que l'ester de forme β s'est déshydraté suivant un processus allylique; il semble normal d'admettre la production d'un ester rétro unique donnant une γ-lactone. L'ester de forme α ne donne pas lieu au cours de la déshydratation à un processus concerté avec migration de la double liaison : il peut s'agir d'un carbonium réel conduisant à des esters rétro de stéricité non déterminée expliquant la formation de δ et γ-lactones.

Provenant de l'α-bromopropionate d'éthyle les esters-alcools formés à partir de l'α et du β-cyclocitral conduisent à des produits de déshydratation sensiblement identiques et de forme entièrement rétro; le processus est de type probablement concerté pour l'alcool allylique.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) ZIMMERMAN et TRAXLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1920.

(2) MOUSSERON, MOUSSERON-CANET et NEYROLLES, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 132 et 1446.

(3) TRIBOLET et SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 1954, p. 1798.

(*École Nationale supérieure de Chimie, Montpellier.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur le problème de Dirichlet pour l'équation elliptique réduite la plus générale, à second membre analytique.* Note (*) de M. **René Gouyon**, transmise par M. Henri Villat.

On étend ici les résultats d'une Note précédente ([1]), suivant les méthodes de Poincaré et Picard, au problème

$$(S_\lambda) \qquad \Delta U = \lambda \Phi\left(M, U, \overrightarrow{\text{grad}}\, U\right); \qquad U^* = \lambda \Psi(s).$$

On explicite les approximations successives et l'on forme un minorant du rayon de validité, améliorant par là les théorèmes d'existence énumérés, par exemple par ([2]).

Notations et hypothèses. — Outre les notations de ([1]), on pose, avec $D' = D \cup C$:

$$\Phi\left(M, U, \overrightarrow{\text{grad}}\, U\right) = \sum_{i \geq 0,\, j \geq 0,\, k \geq 0} \alpha_{ijk} U^i (U'_x)^j (U'_y)^k$$

absolument et uniformément convergent sur $M \in D'$:

$$(1) \qquad |U| < R_1; \qquad |U'_x| < R_2; \qquad |U'_y| < R_3;$$

α_{ijk}, fonctions données de M, satisfaisant sur D′ à une même condition de Hölder : $|\alpha_{ijk}(M) - \alpha_{ijk}(M')| \leq \omega (MM')^\nu$, $\omega = \text{Cte}$;

$U \in C_1$ si U, U'_x, U'_y sont continus sur D′;

$U \in C_2$ si, de plus, (1) est vérifié;

$f \in \mathcal{H}$ si f satisfait sur D′ à une condition de Hölder.

On cherche, dans la classe C_2, les solutions de (S_λ), analytiques en λ.

1. Elles vérifient le système suivant, où V désigne la fonction harmonique sur D, continue sur D′ et réduite à $\Psi(s)$ sur C :

$$(S'_\lambda) \qquad U \in C_2; \quad U(M) = -\frac{\lambda}{2\pi} \iint_{\mathcal{D}} G(M, P)\, f(P)\, d\sigma + \lambda V(M),$$

étant posé

$$f(M) = \Phi\left[M, U(M), \overrightarrow{\text{grad}}\, U(M)\right].$$

Réciproquement, une solution de (S'_λ) vérifie S_λ si $f \in \mathcal{H}$.

2. Cherchons pour (S'_λ) les solutions $U = \sum_{n \geq 1} \lambda^n U_n$, telles que :

1° pour tout n, $U_n \in C_1$;

2° la série des $\lambda^n U_n$ et celles des dérivées en x et y convergent absolument et uniformément sur D' dans un certain rayon $R > 0$ en λ;

3° Dans un certain autre rayon $\rho \leq R$, $\sum_{n \geq 1} \lambda^n U_n \in C_2$.

Supposant ces conditions remplies, on a, pour $|\lambda| < R$:

$$U^i = \sum_{I \geq i} \lambda^I S^i_I(U); \qquad (U'_x)^j = \sum_{J \geq j} \lambda^J S^j_J(U'_x); \qquad (U'_y)^k = \sum_{K \geq k} \lambda^K S^k_K(U'_y).$$

d'où

$$U^i (U'_x)^j (U'_y)^k = \sum_{n \geq i+j+k} \lambda^n \sigma_n^{ijk},$$

étant successivement posé

$$S^i_I(U) = \sum_{q_1+q_2+\ldots+q_i = I} U_{q_1} \ldots U_{q_i} \qquad (\text{avec } S^0_0 = 1 \text{ et si } I > 0,\ S^0_I = 0).$$

$$\sigma_n^{ijk} = \sum_{I+J+K=n} S^i_I(U)\, S^j_J(U'_x)\, S^k_K(U'_y).$$

Il s'ensuit, pour $|\lambda| < \rho$:

$$f(M) = \alpha_{000}(M) + \sum_{n \geq 1} \lambda^n \Phi_n(M), \qquad \text{avec} \quad \Phi_n = \sum_{1 \leq i+j+k \leq n} \alpha_{ijk} \sigma_n^{ijk}.$$

d'où, en portant dans (S'_λ) :

$$U_1 = -\frac{1}{2\pi} \iint_{\varpi} G(M, P)\, \alpha_{000}(P)\, d\sigma + V; \qquad U_{n+1} = -\frac{1}{2\pi} \iint_{\varpi} G(M, P)\, \Phi_n(P)\, d\sigma, \qquad \ldots$$

qui, explicitant formellement la solution, prouve déjà son unicité si elle existe.

3. Elle résout effectivement (S'_λ) si elle vérifie 1°, 2°, 3°.

1° L'appartenance $U_{n+1} \in C_1$ résulte de la continuité de Φ_n; donc, de celle des α_{ijk} et des appartenances $U_q \in C_1$ pour $q \leq n$. Finalement, 1° est assuré par la seule continuité des α_{ijk}.

2° Admettons pour tout $q \leq n$, sur D', les majorations

$$(H) \quad |U_q| < a\mu_q; \qquad |(U_q)'_x| < b\mu_q; \qquad |(U_q)'_y| \leq c\mu_q, \qquad \text{avec} \quad \mu_q = \frac{K_1^q}{5q^2}$$

(a, b, c, K_1, constantes > 0). Il s'ensuit, pour $I + J + K = n$:

$$|S^i_I(U)| \leq a^i \mu_I; \qquad |S^j_J(U'_x)| \leq b^j \mu_J; \qquad |S^k_K(U'_y)| \leq c^k \mu_K \qquad \text{d'où} \qquad |\sigma_n^{ijk}| \leq a^i b^j c^k \mu_n.$$

Finalement (sur D', pour tout $n \geq 1$) :

$$|\Phi_n| \leq \mu_n \varphi(a, b, c), \qquad \text{étant posé :} \quad \varphi(a, b, c) = \sum_{i+j+k \geq 1} a^i b^j c^k \sup_{\varpi} |\alpha_{ijk}|$$

(convergent si $a < R_1$, $b < R_2$, $c < R_3$). Si donc on pose

$$2\pi h_1 = \sup_{\varpi} \iint_{\varpi} G\, d\sigma; \qquad 2\pi h_2 = \sup_{\varpi} \iint_{\varpi} |G'_x|\, d\sigma; \qquad 2\pi h_3 = \sup_{\varpi} \iint_{\varpi} |G'_y|\, d\sigma,$$

les majorations (H) impliquent les suivantes :

$$|U_{n+1}| < h_1 \mu_n \varphi(a, b, c); \qquad |(U_{n+1})'_x| < h_2 \mu_n \varphi(a, b, c); \qquad |(U_{n+1})'_y| \leqq h_3 \mu_n \varphi(a, b, c),$$

en sorte qu'elles seront respectées à tout rang si l'on a

$$a < R_1; \qquad b < R_2; \qquad c < R_3;$$
$$h_1 \varphi(a, b, c) \leqq 4 a K_1; \qquad h_2 \varphi(a, b, c) \leqq 4 b K_1; \qquad h_3 \varphi(a, b, c) \leqq 4 c K_1;$$
$$a K_1 \geqq 5 \sup_{\varpi} |U_1|; \qquad b K_1 \geqq 5 \sup_{\varpi} |(U'_1)'_x|; \qquad c K_1 \geqq 5 \sup_{\varpi} |(U_1)'_y|,$$

On peut assurer toutes ces conditions, par exemple, en choisissant arbitrairement $a < R_1$, $b < R_2$, $c < R_3$ et prenant K_1 assez grand : 2° est alors assuré sur $|\lambda| < R < 1/K_1$.

3° Pour tout $|\lambda| < 1/K_1$, on a

$$\sum_{n \geqq 1} |\lambda|^n \mu_n < \sum_{n \geqq 1} \frac{1}{5 n^2} < \frac{2}{5} < 1.$$

d'où

$$\left| \sum \lambda^n U_n \right| < a < R_1; \qquad \left| \sum \lambda^n (U_n)'_x \right| < b < R_2; \qquad \left| \sum \lambda^n (U_n)'_y \right| < c < R_3.$$

La condition 3° ne restreint donc pas le rayon de validité : *sous la seule hypothèse de continuité des* α_{ijk}, *la solution formelle résout* (S'_λ) *sur* $|\lambda| < 1/K_1$.

4. Enfin, elle résout le problème initial (S_λ) si $f \in \mathcal{H}$: on peut vérifier ce fait *dans le même rayon en* $|\lambda|$ à partir de l'hypothèse, plus précise, selon laquelle les α_{ijk} satisfont à une même condition de Hölder.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) R. GOUYON, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 26.

(2) C. MIRANDA, *Equazioni alle derivate parziali di tipo ellittico*, Springer Verlag, Berlin.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la déformation des structures complexes.* Note de M. **Kilambi Srinivasacharyulu**, présentée par M. René Garnier.

1. Une famille différentiable de variétés complexes compactes $\{V_t/t\in B\}$ est un espace fibré différentiable $\mathcal{V}$ de fibres V_t et de base B, une variété connexe. Nous disons que W est une déformation de V si W et V sont des fibres d'une même famille différentiable. Dans une famille $\{V_t/t\in B\}$, si une fibre V_{t_0} est une variété kählérienne, alors il existe un voisinage U de t_0 tel que chaque fibre V_t, $t\in U$ soit encore kählérienne [1]. Donc, si V_{t_0} est un tore de dimension n, on a $\dim H^0(V_{t_0}, \Theta_0) = n$, et par suite $\dim H^0(V_t, \Theta_t) = n$ d'après Grauert [2]; autrement dit, V_t est une variété kählérienne parallélisable. On montrera que c'est un tore et l'on a [*cf.* [3]] :

Théorème 1. — *Soit $\mathcal{V}$ une famille différentiable de structures complexes sur* $B = \{t \mid -1 < t < 1\}$. *Si pour $t > 0$, chaque fibre V_t est un tore de dimension n, alors V_0 est encore un tore de dimension n.* [Pour le cas $n = 2$, *voir* [1].]

Démonstration. — Puisque $\dim H^0(V_t, \Theta_t) = n$ pour $t > 0$, d'après le principe de semi-continuité [1], $\dim H^0(V_0, \Theta_0) = n$, c'est-à-dire V_0 est complexe parallélisable. Donc V_0 est une G-variété au sens de A. Weil [4]; le revêtement universel de V_0 s'identifie avec un groupe de Lie complexe G (groupe des automorphismes d'un parallélisme complexe de revêtement universel de V) et $V_0 = G/\Gamma$, Γ étant le groupe fondamental de V_0. Soit h le nombre des formes linéaires holomorphes fermées linéairement indépendantes (on voit qu'une telle forme est compatible avec le parallélisme); on a $h = \dim H^1_{\bar{d}}(V_0) = \dim H^1(\mathcal{G})$, $\mathcal{G}$ étant l'algèbre de Lie de G. Mais on sait que $H^1(\mathcal{G}) = \mathcal{G}/[\mathcal{G}, \mathcal{G}]$ donc $\dim H^1(\mathcal{G}) = \dim \mathcal{G}/[\mathcal{G}, \mathcal{G}] \leq n$. D'autre part, un raisonnement analogue à celui de Kodaira et Spencer [1] montre que $h \geq n$, donc $h = n$ et si $\omega_1, \ldots, \omega_n$ sont des 1-formes holomorphes fermées, la métrique définie par $ds^2 = \sum_i \omega_i \bar{\omega}_i$ est une métrique kählérienne puisque la 2-forme associée $\Omega = 1/n \sum_i \omega_i \wedge \bar{\omega}_i$ est fermée. D'autre part, le groupe G est abélien car $\dim \mathcal{G}/[\mathcal{G}, \mathcal{G}] = n$. Donc V_0 est un tore de dimension n.

Corollaire. — *Toute déformation d'un tore de dimension n est un tore de dimension n.*

2. Soit G un groupe de Lie complexe et soit P un espace fibré principal de groupe structural G, de base B, une variété complexe de projection p sur B. Soit ω une forme de connexion [5], c'est-à-dire une forme de degré 1 sur P à valeurs dans $\mathcal{G}$, algèbre de Lie de G, telle que : (i) $\omega(ya) = a$ pour tout $y\in P$ et tout $a\in\mathcal{G}$; (ii) $\omega(vh) = h^{-1}\omega(v)\,h$ pour tout $h\in G$ et

tout vecteur v de P. Il existe alors sur P une seule structure presque complexe I_ω définie par $(I_\omega v) = i\omega(v)$ et $pI_\omega(v) = Ip(v)$ (où I désigne le tenseur définissant la structure complexe de B). Alors ω est une forme de type (1, 0) et la projection p de P sur B est une application presque complexe [6]. Soit Ω la forme de courbure $d\omega + [\omega, \omega]$; on a

LEMME. — *Si* G *est un groupe abélien, alors pour toute connexion* ω *sur* P, *la structure* I_ω *est intégrable de manière telle que* ω *soit holomorphe si et seulement si l'obstruction topologique de* P *dans* $H^2(B, C^n)$ *soit une classe de cohomologie de type* (2, 0) *définie par la forme de courbure.*

Soient ω_0 et ω_1 deux formes de connexions sur P; alors $\omega_t = t\omega_1 + (1 - t)\omega_0$ est une connexion et si D_0 désigne la différentiation covariante par rapport à ω_0, on a

$$\text{(i)} \qquad \Omega_t = \Omega_0 - tD_0(\omega_0 - \omega_1) + \frac{t^2}{2[\omega_0 - \omega_1, \omega_0 - \omega_1]},$$

$$\text{(ii)} \qquad D_0\omega_1 = d\omega_1 + [\omega_0, \omega_1].$$

THÉORÈME 2. — *Soient* G *un groupe abélien complexe et* P *un espace fibré principal différentiable de groupe structural* G *et de base* B *complexe. Si* I_0 *et* I_1 *sont les tenseurs définissant deux structures complexes sur* P, *compatibles avec la fibration, alors il existe une homotopie* I_t *différentiable telle que pour chaque* t, I_t *soit le tenseur définissant une structure complexe sur* P.

Démonstration. — On choisit des formes ω_0 et ω_1 sur P telles que $I_0 = I_{\omega_0}$ et $I_1 = I_{\omega_1}$ et l'on prend pour I_t la structure presque complexe définie par ω_t; on a $\Omega_t = \Omega_0 - t\,\Omega_0 - t\Omega_1$ et donc Ω_t est une forme de type (2, 0).

Soit maintenant P un espace fibré principal holomorphe de fibre un tore T, de base B, une variété kählérienne; alors P est kahlérien si et seulement si dans P il existe une connexion holomorphe intégrable [7]. Nous avons donc le

THÉORÈME 3. — *Soit* P *un espace fibré holomorphe principal de fibre un tore* T *et de base* B, *une variété kählérienne. Si* φ_0 *et* φ_1 *sont deux métriques kählériennes dans* P *compatibles avec la fibration, alors il existe une homotopie* φ_t *différentiable telle que pour chaque* t, φ_t *soit une métrique kählérienne dans* P.

(1) K. KODAIRA et D. SPENCER, *Ann. Math.*, 69, 1958, p. 328-466.
(2) H. GRAUERT, *Pub. math.*, n° 5, Institut des Hautes Études scientifiques, Paris.
(3) A. ANDREOTTI et W. STOLL, *Ann. Math.*, 2, 1960, p. 349.
(4) A. WEIL, *Ann. Math.*, 2, 1960, p. 369-384.
(5) C. EHRESMANN, *Colloque de Topologie*, Bruxelles, 1950, p. 29-55.
(6) J. L. KOSZUL et B. MALGRANGE, *Archiv. der Math.*, 9, 1958, p. 264.
(7) A. BLANCHARD, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 284.

STATISTIQUE. — *Estimation des observations par plusieurs moyennes.* Note de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Maurice Fréchet

Dans une série de Notes précédentes [et particulièrement dans ([1])] l'auteur s'est occupé de la description d'une série d'observations données dans les limites t_1, t_n par plusieurs moyennes valables dans tout cet intervalle. Ici il s'occupe du problème de plusieurs moyennes, posé autrement, à savoir de la description d'une série d'observations à l'aide des moyennes dont chacune ne se rapporte qu'à une partie de l'intervalle (t_1, t_n), mais s'y rapporte exclusivement.

1. *Notion de la disjonction des moyennes.* — Soit a_i ($i = 1, 2, \ldots, n$), une série donnée d'observations. Ici les données n'appartiennent qu'à des « points » isolés $t_1, t_2, \ldots, t_n$, qui peuvent représenter le temps, ou une des coordonnées spatiales, ou n'importe quel paramètre. Soit $f(t)$, une fonction donnée par l'observation continue, par exemple d'un thermographe ou d'un autre appareil enregistreur : ici $t_1 < t < t_n$. Dans ce qui suit, on considérera essentiellement le deuxième cas [$f(t)$], cependant il n'y a aucune difficulté à transposer nos résultats pour le cas discontinu de a_i, *voir* ([2]). Soit (t_1, k), (k, t_n), un partage quelconque de l'intervalle fondamental (t_1, t_n). Trouver les moyennes dans ces parties, si k est déterminé d'avance, n'est pas un problème, mais un devoir d'écolier. Le vrai problème ne surgit qu'au moment où l'on ne sait d'avance rien sur la valeur de k; nous introduisons pour ce problème l'expression : *disjonction*, dans ce sens qu'il s'agit de déterminer k, et par conséquent les moyennes séparées (dans t_1, k et k, t_n) de telle façon que ces moyennes représentent les observations $f(t)$ le mieux possible. Ceci indique à son tour que certaines conditions d'extrémums doivent être satisfaites. On dira, peut-être, que ce problème de la disjonction d'une moyenne commune à deux sous-intervalles en deux moyennes propres à ceux-ci (et de la détermination de k) est également assez élémentaire. Elle n'est, il est vrai, pas extrêmement compliquée; cependant, elle n'a jamais été étudiée systématiquement, avant nos publications ([2]), et certains de nos résultats peuvent même surprendre. Mentionnons-en quelques-uns. Comme une remarque commune pour tout ce qui suit, indiquons que le problème en question peut être posé sous deux formes différentes : A, le cas où t_1 et t_n sont fixés, et B, le cas où ils sont indéterminés ou tendent vers l'infini.

2. *Invariance pratique des résultats de la disjonction.* — On connaît bien la diversité des moyennes (arithmétiques, médianes, géométriques ou autres) qu'on emploie en statistique et dans la théorie des probabilités et la diversité des valeurs numériques de ces moyennes calculées pour les mêmes observations $f(t)$. Ce fait incite à penser que les moyennes (sans préciser leur type) sont un instrument assez arbitraire de la description d'une fonction d'observation, étant donné, de plus, qu'il n'y a aucune raison théorique pour le choix de telle ou telle autre moyenne. Tout ce

qu'on peut faire c'est de se limiter à un domaine de moyennes pas trop bizarres. Le même fait pourrait aussi inciter à croire qu'il en sera de même pour les résultats de la disjonction, c'est-à-dire, pour la détermination de k. Cependant, on peut affirmer que, si *les valeurs numériques des moyennes peuvent différer beaucoup ou peu entre elles, les valeurs de k ne diffèrent toujours que très peu.* Ceci est ce qu'on peut appeler : l'invariance pratique des résultats de la disjonction. On dit « pratique » parce qu'il s'agit ici non pas d'une invariance absolue, mais d'une invariance approximative, décelable par une voie plutôt expérimentale.

Les deux types de moyennes les plus souvent appliqués sont la médiane et la moyenne arithmétique (issues, comme l'on admet usuellement de l'application des principes de minimum : de la somme des valeurs absolues des écarts et de la somme de leurs carrés). Montrons à quels résultats de la disjonction nous serons amenés en appliquant ces deux sortes de moyennes. Pour le premier groupe d'exemples, considérons le cas où la fonction $f(t)$ prend l'une des formes suivantes : t^s, où s est un nombre positif quelconque et l'intervalle fondamental est $(0, n)$. La moyenne médiane et la moyenne arithmétique prenant les valeurs : $n^s/2^s$ et n^s/s, la tâche sera de les disjoindre pour la description de t^s par deux moyennes correspondant à $(0, k)$ et (k, n). On cherchera donc les minimums des expressions :

Cas de la médiane :

$$I_m = \int_0^k \left| \frac{k^s}{2^s} - \tau^s \right| d\tau + \int_k^n \left| \frac{(n + k)^s}{2^s} - \tau^s \right| d\tau \to \min,$$

d'où

$$k = \frac{n}{(-1 + \sqrt[s]{2^{s+1} - 1})}.$$

Cas de la moyenne arithmétique :

$$I_a = \int_0^k \left(\frac{1}{k} \int_0^k t^s \, dt - \tau^s \right)^2 d\tau + \int_k^n \left(\frac{1}{n-k} \int_k^n t^s \, dt - \tau^s \right)^2 d\tau \to \min.$$

d'où k est la racine de

$$n^{2s+1} - 2(s+1) n^{s+1} k^s + 2 s n^s k^{s+1} + (2s+1) n k^{2s} - 2 s k^{2s+1} = 0.$$

Les résultats numériques sont représentés sur le tableau :

s.	1.	2.	3.	4.		
$I_m \to \min$	$k = n . 0{,}5000$	$k = n . 0{,}6075$	$k = n . 0{,}6821$	$k = n . 0{,}7353$	...	$k = n . 1{,}0000$
$I_a \to \min$	$k = n . 0{,}5000$	$k = n . 0{,}6404$	$k = n . 0{,}72$	$k = n . 0{,}76$	...	$k = n . 1{,}0000$
% de différence...	0	3	4	2,5		0

[La différence est indiquée par rapport à tout l'intervalle, parce que c'est celle qui correspond à l'exactitude de l'observation; on ne peut pas augmenter l'exactitude pour des sous-intervalles de plus en plus raccourcis, comme c'est le cas pour (k, n)]. Pour le deuxième groupe d'exemples, tirés

de ([2]), utilisons la forme de sin t pour la fonction $f(t)$, en considérant différents cas de partage; voici le tableau :

Limites	(0,90°).	(— 90°, + 90°).	(0, k).
$I_m \rightarrow$ min. correspond à	35°	24°	154°
$I_a \rightarrow$ min. correspond à	37°,5	25°	144°
% de différence	3 (de 90°)	0,5 (de 180°)	7 (de 150°)

Remarques. — 1° I_m et I_a pour deux premières colonnes sont ici les mêmes que ci-dessus, mais t^s est évidemment remplacée par sin t; 2° (0, k) indique la possibilité, citée à la fin du paragraphe 1, d'une limite non fixée, I_m et I_a de cette colonne ont le multiplicateur $1/k$ devant l'intégrale qui a pu être omise dans les cas précédents à cause de sa constance; 3° la deuxième colonne correspond à la disjonction en *trois*, par exemple (— 90°, — 24°), (— 24°, + 24°), (24°, 90°).

Cependant ce qui est le plus important est, non pas ces résultats plutôt théoriques, mais les calculs avec les séries immédiatement tirées de l'observation. De nombreux exemples de ce genre [*voir* ()[2]] indiquent qu'il n'y a guère de différence dans la détermination de k pour I_m et I_a. Les autres hypothèses, par exemple celles de la forme : $\sqrt[m]{\int \varphi(\tau)^m \, d\tau}$, ne nous amènent aussi pas trop loin des résultats cités dans les deux tableaux ci-dessus, si l'on n'adopte pas des valeurs de m introduisant des hypothèses pratiquement insensées.

3. *Les formules choisies pour les écarts et celles pour les moyennes, sont-elles indépendantes ou non ?* Reprenons les notations de ([1]) et ([2]). Quand on n'a qu'un intervalle unique et, par conséquent, une moyenne unique, il est indiqué de croire que la formule déterminant la moyenne : $G[f(t)]$ découle de celle déterminant des écarts — $P[G(t), t]$, par exemple, — et d'une exigence de minimum : $P[G(t), t] \rightarrow$ min. Ainsi G est racine de $\partial P/\partial G = 0$. Cependant une telle détermination est pour le cas de plusieurs moyennes impossible. Déjà pour deux on aurait $P[G_1(t), G_2(t), t, t_1, t_n, k]$ et il faudra trois dérivées : $\partial P/\partial G_1 = 0$, $\partial P/\partial G_2 = 0$ et $\partial P/\partial k = 0$ pour déterminer deux formes de moyennes et la limite k de la disjonction. Ceci aura comme conséquence que G_1 dépendra non seulement des limites t_1 et k, mais aussi de t_n, limite qui lui est impropre, et *vice versa* pour G_2. Ainsi il est préférable de considérer les formes de G d'une part et de P de l'autre en tant que deux hypothèses *indépendantes* ([2]). Alors on peut déterminer la limite k départageant l'intervalle fondamental à partir d'une seule équation : $\partial P/\partial k = 0$ (comme ceci a été fait ci-dessus par les exemples cités) ne contenant ni équivoque, ni contradiction.

([1]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1457.

([2]) *J. Méc. Phys. Atm.*, n° 4, 1959, p. 149; *ibid.*, n° 4, 1960; *ibid.*, n° 1, 1961.

ÉLASTICITÉ. — *Sur une loi de seconde approximation régissant la déformation d'un sol horizontal sous l'action d'une charge répartie sur un segment de droite.* Note (*) de M. **Henry Favre**, présentée par M. Joseph Pérès.

La *loi de première approximation* $p = \alpha y$, où $y(x)$ désigne le déplacement vertical d'un point de la surface du sol, α une constante et $p(x)$ la charge par unité de longueur, présente l'avantage d'être simple, mais conduit souvent à des solutions non conformes à la réalité. C'est par exemple le cas de la figure 1, où p est constant le long d'un segment de longueur l. Les parties verticales AC et BD de la section de la surface du sol, prévues par cette loi, ne peuvent en effet exister, si la matière est supposée élastiquement déformable. Une expérience sommaire nous a d'ailleurs montré que, dans ce cas, la section est une ligne continue analogue à celle de la figure 2.

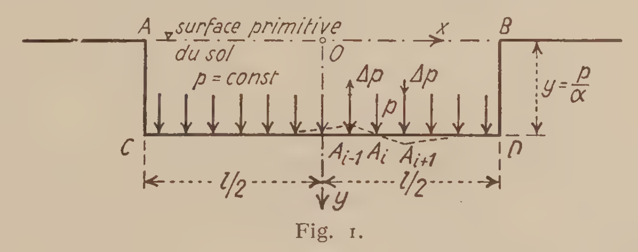


Fig. 1.

Cherchons, à la suite d'autres auteurs — Hetényi en particulier — une *loi de seconde approximation*, permettant de *serrer de plus près la réalité* et qui soit, en outre, exprimée par une formule *aussi simple que possible*, en vue des applications. Nous supposerons que les déplacements y soient des fonctions linéaires et homogènes des forces qui les engendrent. La charge $p(x)$ doit dépendre non seulement du déplacement du point d'abscisse x, mais de toute la courbe $y(x)$. Or, en vertu d'une propriété de la série de Taylor, cette courbe dépend des valeurs de $y(x)$, $y'(x)$, $y''(x)$, ... en ce point. On peut donc poser $p(x) = f(y, y', y'', \ldots)$, d'où, en développant en série de Maclaurin :

$$(1)\quad p(x) = f(0, 0, 0, \ldots) + \frac{\partial f}{\partial y}y + \frac{\partial f}{\partial y'}y' + \frac{\partial f}{\partial y''}y'' + \ldots + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}y^2 + 2\frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial y'}yy' + \ldots\right] + \ldots.$$

Mais $f(0, 0, 0, \ldots) = 0$, car si $y = y' = y'' = \ldots = 0$, on a nécessairement $p(x) \equiv 0$, le sol ne subissant aucune déformation. D'autre part, y et ses dérivées successives étant de petites quantités, on peut ne conserver que les termes linéaires, et même ne garder que les trois premiers, qui dépendent des principales caractéristiques y, y', y'' de la courbe, au voisinage du point considéré. En outre, il est facile de voir que *le coefficient*

de y' est nul. En effet, si y est constant dans un certain domaine $x_1 < x < x_2$, p le sera également, en vertu de (1). Ce serait par exemple le cas au voisinage du point O de la figure 1, si l était très grand. Considérons alors trois points voisins A_{i-1}, A_i, A_{i+1}, tels que $\overline{A_{i-1}A_i} = \overline{A_iA_{i+1}} = 1$ (l'unité de longueur étant choisie petite) et supposons qu'on augmente de Δp la charge p au point A_{i+1}, tandis qu'on diminue de la même quantité celle relative à A_{i-1}. La section de la surface du sol deviendra la ligne représentée par le trait interrompu de la figure 1. Par raison de symétrie, A_i aura la même position qu'avant et les trois points considérés seront encore alignés, mais le segment $A_{i-1}A_iA_{i+1}$ sera légèrement incliné. Comme p n'a pas changé au point A_i, on voit que l'existence de cette inclinaison, c'est-à-dire d'une valeur de $y' \neq 0$, n'entraîne pas de variation de $p(x)$, d'où $\partial f/\partial y' = 0$.

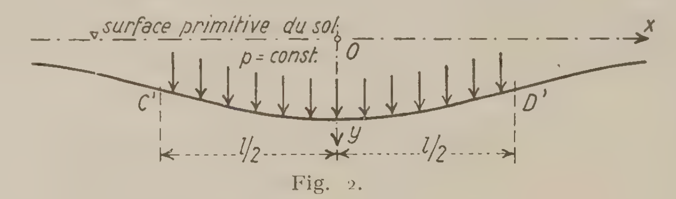


Fig. 2.

Un raisonnement analogue, consistant à imaginer qu'on *augmente* d'une même quantité arbitraire Δp les charges p aux points A_{i-1} et A_{i+1}, puis qu'on *diminue* celle relative à A_i, d'une quantité δp choisie de façon que la position finale de ce point soit la même qu'avant, montre qu'en A_i la nouvelle courbe tournerait sa concavité vers le bas ($y'' > 0$). A une valeur positive de y'' correspond donc une diminution de la charge p au point A_i, ce qui montre que *le coefficient $\partial f/\partial y''$ est négatif*. En définitive, nous pouvons poser :

$$p(x) = \alpha y - \beta y'', \tag{2}$$

α et β désignant deux constantes positives qui pourront être déterminées, pour chaque matière, par des expériences adéquates. La *loi de seconde approximation* (2) se réduit, si l'on néglige le terme $-\beta y''$, à la formule $p = \alpha y$.

Appliquons (2) à l'exemple mentionné plus haut. On a (*fig.* 2) :

$$\alpha y - \beta y'' = p = \text{Cte} \quad \left(0 \leq x \leq \frac{l}{2}\right), \qquad \alpha y - \beta y'' = 0. \quad \left(x \geq \frac{l}{2}\right). \tag{3}$$

L'intégration de ces deux équations, compte tenu des conditions aux extrémités de leurs domaines, donne respectivement

$$y = \frac{p}{\alpha}\left(1 - \frac{\operatorname{ch}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\,x}{\operatorname{sh}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\frac{l}{2} + \operatorname{ch}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\frac{l}{2}}\right), \qquad y = \frac{p\,e^{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\frac{l}{2}}\operatorname{sh}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\frac{l}{2}\,e^{-\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}x}}{\alpha\left(\operatorname{sh}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\frac{l}{2} + \operatorname{ch}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\frac{l}{2}\right)}. \tag{4}$$

La courbe définie par ces formules est bien conforme à la figure 2.

Remarque. — En vertu de la loi proposée, l'équation différentielle régissant la flexion y d'une barre rectiligne, posée sur un sol horizontal, est

$$y'''' - by'' + ay = \frac{q(x)}{\mathrm{EJ}}, \tag{5}$$

où $q(x)$ désigne la charge de la barre, EJ le module de rigidité, $a = \alpha/\mathrm{EJ}$, $b = \beta/\mathrm{EJ}$. Si l'on pose $\lambda_1 = 0{,}5\,(2\sqrt{a} + b)^{1/2}$, $\lambda_2 = 0{,}5\,(2\sqrt{a} - b)^{1/2}$, la solution générale sous forme réelle de (5) est, en admettant $b < 2\sqrt{a}$:

$$y = e^{\lambda_1 x}(\mathrm{C}_1 \cos\lambda_2 x + \mathrm{C}_2 \sin\lambda_2 x) + e^{-\lambda_1 x}(\mathrm{C}_3 \cos\lambda_2 x + \mathrm{C}_4 \sin\lambda_2 x) + \mathrm{F}(x), \tag{6}$$

$\mathrm{C}_1, \ldots, \mathrm{C}_4$ étant des constantes arbitraires et $\mathrm{F}(x)$, une solution particulière de (5). La solution (6) ne diffère de celle relative à la première approximation ($\beta = 0$, $b = 0$, $\lambda_1 = \lambda_2 = (a/4)^{1/4}$) que par le fait que λ_1 est maintenant différent de λ_2. La solution de seconde approximation est donc ici, en principe, aussi simple que celle déduite de la formule $p = \alpha\, y$, tout en étant certainement plus exacte.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Valeurs efficaces, coefficients de dissymétrie et coefficients d'aplatissement des fluctuations transversales de vitesse dans un tunnel bidimensionnel à parois parallèles.* Note de

M[lle] **Geneviève Comte-Bellot**, présentée par M. Henri Villat.

Description d'une méthode pour isoler aisément une fluctuation transversale de vitesse; distribution des quantités $\sqrt{\overline{v^2}}/u^*$, $\sqrt{\overline{w^2}}/u^*$, $\overline{v^3}/(\overline{v^2})^{3/2}$, $\overline{w^3}/(\overline{w^2})^{3/2}$, $\overline{v^4}/(\overline{v^2})^2$, $\overline{w^4}/(\overline{w^2})^2$ à diverses distances x/D de l'entrée du tunnel et influence du nombre de Reynolds dans la dernière section à $x/D \sim 120$.

Les résultats exposés ci-dessous font suite à ceux qui concernent les fluctuations longitudinales de vitesse [*cf.* (1), (2), (3)]; $v(t)$ et $w(t)$ sont les composantes suivant Oy et Oz de la fluctuation de vitesse à l'instant t; le trièdre $Oxyz$ est direct, Ox dans le sens de l'écoulement, Oy orienté suivant une perpendiculaire à la paroi latérale vers le centre du tunnel.

Nous isolons $v(t)$, et d'une manière analogue $w(t)$, à partir des signaux $e_1 = \alpha_1 (u/U) + \beta_1 (v/U)$ et $e_2 = \alpha_2 (u/U) + \beta_2 (v/U)$ fournis par deux fils chauds croisés placés dans le plan xOy, sans supposer que les fils ont même longueur ni qu'ils font même angle avec Ox; cela permet de placer l'un des fils perpendiculairement à Ox lorsqu'on veut disposer simultané-

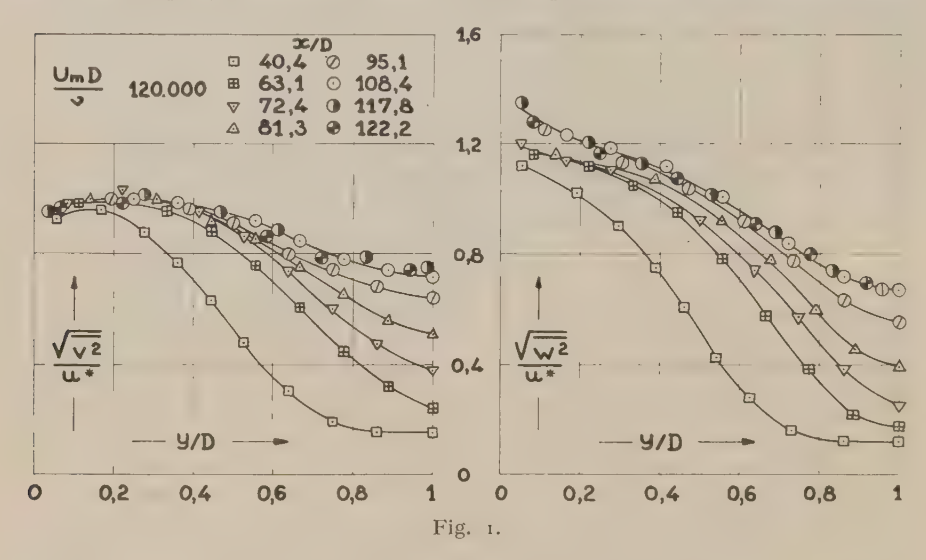


Fig. 1.

ment de $u(t)$ et de $v(t)$. Deux réglages successifs sont nécessaires pour isoler $v(t)$: nous égalons d'abord les inerties thermiques des deux fils par un choix convenable du diamètre des fils (diamètres égaux pour deux fils inclinés sur Ox, diamètres légèrement différents — par exemple 3,5 et 4 μ — pour un fil incliné associé à un fil droit) et par un réglage de l'intensité du courant de chauffage de chacun des fils [*cf.* (2)]; puis nous

formons la différence $e_1 - ke_2$ de laquelle le signal $u(t)$ est éliminé si $k = \alpha_1/\alpha_2$: on obtient pratiquement la valeur convenable de k en réglant un potentiomètre, placé en parallèle avec le fil le plus sensible à $u(t)$, de telle sorte que la différence $E_1 - kE_2$ reste constante quand la vitesse varie de $\pm \Delta U$ autour de U (E_1, E_2, différences de potentiel moyennes aux bornes des fils); la mesure de $E_1 - kE_2$ par la méthode d'opposition permet un réglage de k à $\pm$ 0,2 %. Quand on déplace les fils de l'axe du tunnel jusqu'à 2,5 mm de la paroi, le réglage de l'égalisation des inerties thermiques ne varie pas de façon appréciable et le coefficient k n'est à modifier que de 2 %, pour des fils ayant un coefficient de surchauffe de l'ordre de 0,5.

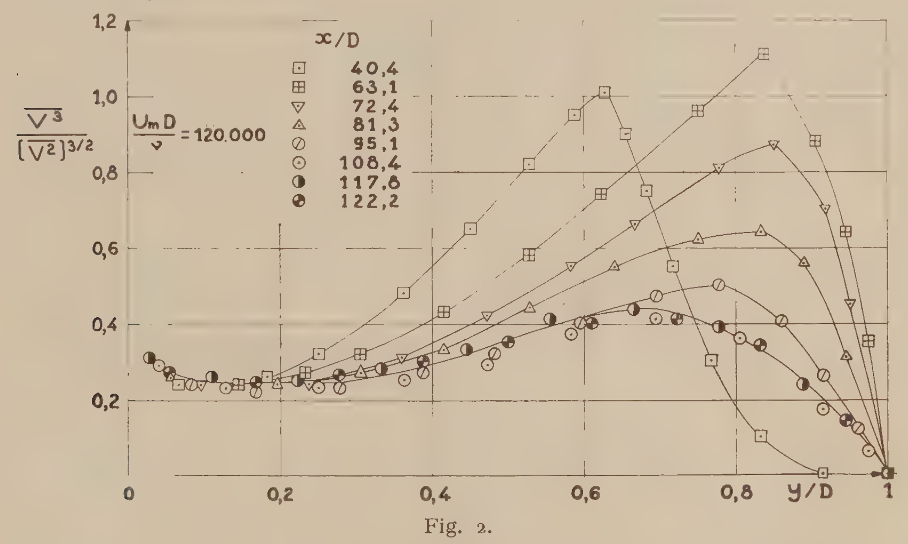


Fig. 2.

Pour les mesures de $\sqrt{\overline{v^2}}/u^\star$ ou de $\sqrt{\overline{w^2}}/u^\star$ les coefficients de sensibilité β_1 et β_2 sont déterminés au préalable par étalonnage des fils dans une soufflerie auxiliaire [*cf.* (1)]. Les valeurs de $\sqrt{\overline{v^2}}/u^\star$ déterminées par isolement de $v(t)$ sont à $\pm$ 5 % près en accord avec celles qui sont déduites des mesures de $\bar{e}_1^2$, $\bar{e}_2^2$, $\overline{(e_1 - e_2)^2}$ et de la résolution des trois équations aux trois inconnues $\sqrt{\overline{u^2}}/U$, $\sqrt{\overline{v^2}}/U$, $\overline{uv}/U^2$; en outre les valeurs de $\sqrt{\overline{u^2}}/u^\star$ ainsi calculées sont à $\pm$ 2 % près en accord avec les mesures faites avec un seul fil droit.

L'évolution avec x/D des distributions de $\sqrt{\overline{v^2}}/u^\star$ et de $\sqrt{\overline{w^2}}/u^\star$ en fonction de y/D est représentée sur la figure 1 pour $U_m D/\nu = 120\,000$; elle est comparable à celle que nous avons obtenue pour $\sqrt{\overline{u^2}}/u^\star$. Dans la section $x/D = 117,8$, des mesures effectuées à $U_m D/\nu = 57\,500$ et $235\,000$ n'ont pas mis en évidence une influence du nombre de Reynolds, même assez près de la paroi, à la différence des essais (6); nous avons déjà constaté le même fait pour $\sqrt{\overline{u^2}}/u^\star$.

Les résultats relatifs à $\overline{v^4}/(\overline{v^2})^{3/2}$, $\overline{v^3}/(\overline{v^2})^2$, $\overline{w^4}/w^2)^2$ sont indiqués sur les figures 2 et 3 et mettent nettement en évidence la réorganisation de l'écoulement dans la région centrale après la jonction des couches limites. Les valeurs de $\overline{w^3}/(\overline{w^2})^{3/2}$ mesurées aussi dans les diverses sections pour

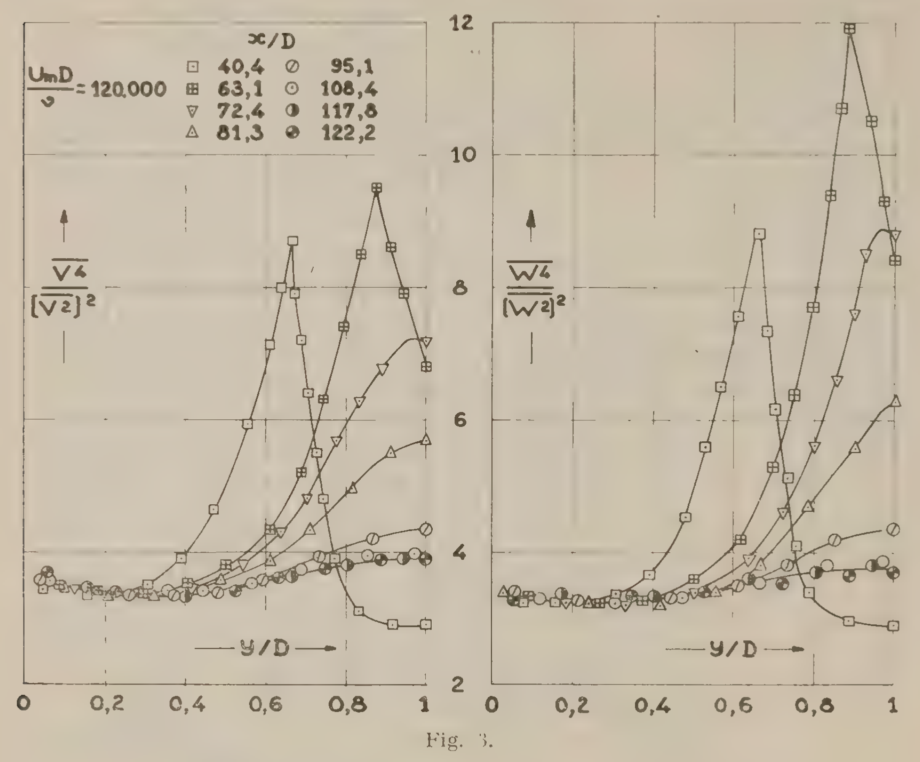


Fig. 3.

$U_m D/\nu = 120\,000$ sont nulles à la précision des mesures, sauf sur le bord des couches limites en $x/D = 40{,}4$ et 63,1 où elles sont de l'ordre de 0,10 : dans cette région, la bidimensionnalité de l'écoulement n'est peut être pas assurée d'une façon satisfaisante. L'influence du nombre de Reynolds étudiée dans les mêmes conditions qu'au paragraphe précédent semblerait encore inappréciable.

(¹) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2710.
(²) *Ibid.*, 248, 1959, p. 2850.
(³) *Ibid.*, 249, 1959, p. 2270.
(⁴) *Ibid.*, 246, 1958, p. 3219.
(⁵) J. R. Ruetenik, *Institute for Cooperative Research*, John Hopkins University, 1954.
(⁶) J. Laufer, *N. A. C. A.*, TR. 1174, 1954.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Un modèle des leptons. Champs de l'électron-muon èt du neutrino.* Note (*) de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un modèle unifié est proposé pour l'électron et le muon qui sont les deux états différents d'un champ ψ vis-à-vis de la symétrie M. Le champ ψ comporte deux états de masse propre différente m_e et m_μ.

La ressemblance et la symétrie de l'électron e et du muon μ semblent maintenant bien établies dans les interactions électromagnétique et faible. Récemment beaucoup d'attention est attirée sur ce doublet de leptons [1] et l'on étudie les symétries qui pourraient le souligner [2], [3]. Étant données la grande différence de masse et l'absence d'interactions fortes, il serait peu probable que cette différence de masse soit due seulement à des effets de renormalisation de certaines interactions encore inconnues dans le cadre des théories habituelles des particules.

Les théories des particules sont invariantes par l'inversion de la masse, M $(m \to -m)$. A part quelques rares travaux [4], peu d'attention a été faite jusqu'ici à cette symétrie M. En fait, une considération plus approfondie de cette symétrie permet d'envisager un modèle unifié de e et μ. Définissons un champ ψ par

$$\gamma_\lambda \partial_\lambda \psi(m) + m_1 \psi(m) = m_2 \chi(m), \tag{1}$$

$$\chi(m) = (\mathrm{M})\psi(m) \equiv \gamma_5 \psi(-m). \tag{2}$$

$\chi(m)$ est la solution engendrée de $\psi(m)$ par l'opération M [5]. m_1 et m_2 sont deux constantes réelles, et $m \equiv (m_1, m_2)$, $-m \equiv (-m_1 - m_2)$. Selon (1) et (2), χ satisfait à l'équation

$$\gamma_\lambda \partial_\lambda \chi(m) + m_1 \chi(m) = m_2 \psi(m). \tag{3}$$

Mettons maintenant

$$m_e = m_1 - m_2, \qquad m_\mu = m_1 + m_2, \tag{4}$$

$$\psi_e(m) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1 + (\mathrm{M})]\psi(m) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(m) + \gamma_5 \psi(-m)], \tag{5}$$

$$\psi_\mu(m) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1 - (\mathrm{M})]\psi(m) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(m) - \gamma_5 \psi(-m)]. \tag{6}$$

Nous déduisons alors de (1) et (3) les équations de champ

$$(\gamma_\lambda \partial_\lambda + m_e)\psi_e(m) = 0, \qquad (\gamma_\lambda \partial_\lambda + m_\mu)\psi_\mu(m) = 0. \tag{7}$$

Il est naturel d'identifier ψ_e à l'électron et ψ_μ au muon. D'autre part,

$$\begin{cases} (\mathrm{M})\psi_e(m) \equiv \gamma_5 \psi_e(-m) = \psi_e(m), \\ (\mathrm{M})\psi_\mu(m) \equiv \gamma_5 \psi_\mu(-m) = -\psi_\mu(m). \end{cases} \tag{8}$$

L'électron est donc l'état propre de M à valeur propre $+1$ et le muon est celui à valeur propre -1 selon le schéma (8). Ils ne sont pourtant pas les états propres proprement dits de γ_5, mais le sont bien les champs M-symétrisés, $\psi_e(m)+\psi_e(-m)$ et $\psi_\mu(m)+\psi_\mu(-m)$.

Nous avons démontré que les solutions existent de l'équation (1) en ondes planes monochromatiques. Le champ ψ comporte deux états différents de masse propre, $m_1 \pm m_2$, comme le montrent aussi les équations (7). Il est invariant par rapport à toutes les inversions et au groupe de Lorentz. Les propriétés détaillées de ce champ sont à l'étude. Dans (1), nous avons essayé aussi de définir χ à partir de ψ par d'autres opérations d'inversion, $\chi=(G)\psi$, où $G\equiv\{$ P, T, C, M, et combinaisons $\}$ ([5]). Les résultats seront exposés ultérieurement à une autre occasion.

Il est facile d'écrire le lagrangien du champ ψ,

$$
\begin{aligned}
(9)\quad \mathcal{L}_\psi &= -\overline{\psi}(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_1)\psi(m)-\overline{\chi}(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_1)\chi(m)\\
&\qquad + m_2[\overline{\psi}(m)\chi(m)+\overline{\chi}(m)\psi(m)]\\
&= -\overline{\psi}(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_1)\psi(m)-\overline{\psi}(-m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda-m_1)\psi(-m)\\
&\qquad + m_2[\overline{\psi}(m)\gamma_5\psi(-m)-\overline{\psi}(-m)\gamma_5\psi(m)]\\
&= -\overline{\psi}_e(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_e)\psi_e(m)-\overline{\psi}_\mu(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_\mu)\psi_\mu(m)\\
&\quad -\overline{\psi}_e(-m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda-m_e)\psi_e(-m)-\overline{\psi}_\mu(-m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda-m_\mu)\psi_\mu(-m).
\end{aligned}
$$

On remarque en particulier la symétrisation M de ce lagrangien,

$$
(10)\quad \left\{
\begin{aligned}
\mathcal{L}_\psi &= \mathcal{L}_\psi(m)+\mathcal{L}_\psi(-m),\\
\mathcal{L}_\psi(m) &= -\overline{\psi}(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_1)\psi(m)+m_2\overline{\psi}(m)\gamma_5\psi(-m).
\end{aligned}
\right.
$$

Dans le présent modèle des leptons, nous prenons donc à l'égalité et en parallèle l'équation du champ avec $+m$ et celle avec $-m$ dans une seule et même théorie, où elles sont mises même à une certaine interaction, qui est une sorte de « self-couplage » du champ ψ.

Le neutrino constitue un simple cas particulier du modèle proposé plus haut, si nous considérons la théorie à quatre composantes. Quand $m_1=m_2=0$, on a $\varphi(m)=\varphi(-m)\equiv\varphi$, et puis

$$(11)\qquad \gamma_\lambda\partial_\lambda\varphi=0.$$

L'opération M sur φ est définie ici comme une simple multiplication par γ_5 ([5]) : $\theta=(M)\varphi\equiv\gamma_5\varphi$. Alors $\gamma_\lambda\partial_\lambda\theta=0$ aussi. Comme dans le cas de l'électron-muon, nous pouvons définir, ici aussi,

$$(12)\qquad \psi_\nu=\frac{1}{\sqrt{2}}[1+(M)]\varphi=\frac{1}{\sqrt{2}}(1+\gamma_5)\varphi,$$

$$(13)\qquad \psi_\omega=\frac{1}{\sqrt{2}}[1-(M)]\varphi=\frac{1}{\sqrt{2}}(1-\gamma_5)\varphi.$$

$$(14)\qquad \gamma_\lambda\partial_\lambda\psi_\nu=0,\qquad \gamma_\lambda\partial_\lambda\psi_\omega=0.$$

Nous montrerons dans une Note suivante que, dans l'interaction faible des leptons, la composante d'hélicité négative du neutrino, ν, est associée

à e et celle d'hélicité positive, ω, associée à μ. Le lagrangien du champ du neutrino φ s'écrit évidemment

$$(15) \qquad \mathcal{L}_{\varphi} = -\bar{\varphi}\gamma_\lambda \partial_\lambda \varphi - \bar{\theta}\gamma_\lambda \partial_\lambda \theta = -2\bar{\varphi}\gamma_\lambda \partial_\lambda \varphi = -\bar{\psi}_\nu \gamma_\lambda \partial_\lambda \psi_\nu - \bar{\psi}_\omega \gamma_\lambda \partial_\lambda \psi_\omega.$$

Selon (12) et (13), nous avons

$$(16) \qquad (\mathrm{M})\psi_\nu \equiv \gamma_5 \psi_\nu = \psi_\nu, \qquad (\mathrm{M})\psi_\omega \equiv \gamma_5 \psi_\omega = -\psi_\omega.$$

ν et ω sont donc les deux états propres de γ_5 avec valeurs propres ± 1. Ainsi, les valeurs propres de la symétrie M selon le schéma (8) deviennent simplement les chiralités en cas de masse propre nulle.

Les champs ψ et φ possèdent une symétrie [« symétrie L » d'après Cabibbo et Gatto ([3])], à savoir, leur invariance sous les échanges $\psi \leftrightarrow \chi$ et $\varphi \leftrightarrow \theta$. Dans notre modèle des leptons, l'échange $\psi \leftrightarrow \chi$ devient celui de $\psi(m)$ et $(\mathrm{M})\,\psi(m)$. La symétrie L n'est donc que la symétrie M dans le présent modèle [*cf.* (8) et (16)]. Cette symétrie M engendre une règle de sélection qui interdit la transition entre e et μ, états propres différents de la symétrie M, si elle n'est pas accompagnée par d'autres particules ayant aussi nombre quantique de la symétrie M, ν et ω par exemple [*cf.* ([3])].

Enfin, il est à remarquer que, dans le cas des mésons K neutres, les états directement observables dans les interactions faibles de désintégration sont les deux états propres de la conjugaison particule-antiparticule, K_1^0 et K_2^0 ([6]). Ainsi, de même, dans le cas du doublet $e - \mu$, selon notre modèle, les états directement observables dans les interactions faibles sont les deux états propres (e, μ) de la symétrie M du champ ψ. Il en est de même aussi du cas du neutrino où l'on n'observe directement que ses deux états d'hélicité bien définie, ν et ω. Quant à la différence de masse de K_1^0 et K_2^0, on pourrait en tenir compte en les considérant comme un C-doublet, tout comme e et μ forment un M-doublet dans le présent modèle.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) J. Schwinger, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 407; M. Goldhaber, *Phys. Rev. Lett.*, 1, 1958, p. 467; M. Gell-Mann, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 1959, p. 834.

([2]) G. Feinberg, P. Kabir et S. Weinberg, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 527.

([3]) N. Cabibbo et R. Gatto, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 1134; *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 114.

([4]) J. Tiomno, *Nuovo Cimento*, 1, 1955, p. 226; J. J. Sakurai, *Nuovo Cimento*, 7, 1958, p. 649.

([5]) K. H. Tzou, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 597 et 933; 21, 1960, p. 537.

([6]) M. Gell-Mann et A. Pais, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1387.

(*Institut Henri-Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Non linéarité, cycles limites et quantification.* Note (*) de MM. **Joao Andrade e Silva**, **Francis Fer**, **Philippe Leruste**, et **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans deux Notes antérieures [1] nous avons mis en évidence la relation qui existe entre les propriétés de stationnarité et de quantification, l'interprétation énergétique qu'on peut donner de cette relation, et l'obligation de décrire ces propriétés par des équations non linéaires. Nous nous proposons de préciser maintenant les caractères généraux d'une théorie non linéaire qui veut rendre compte de ces propriétés.

Il faut essentiellement concilier le fait que les équations linéaires expliquent admirablement, quantitativement et qualitativement, la quantification des fréquences d'une part, et d'autre part l'intervention nécessaire des équations non linéaires. Pour cela il nous faut admettre que *les solutions des équations non linéaires aboutissent à ce que nous appellerons des états finaux asymptotiques, représentatifs d'états stationnaires, et que ces états stationnaires, quand on les considère en eux-mêmes abstraction faite de leur genèse, peuvent être représentés par des équations linéaires qui suffisent pour déterminer les fréquences quantifiées.*

L'équation non linéaire représente donc totalement un régime transitoire, jusques et y compris dans son aboutissement; l'équation linéaire représente un régime stationnaire, sous un seul de ses aspects (fréquences).

Pour qu'un tel schéma puisse convenir, il faut que la solution générale de l'équation non linéaire possède une triple propriété :

— qu'elle ait des états finaux asymptotiques;

— que ces états finaux soient quantifiés en fréquences et déterminés relativement en amplitudes;

— qu'ils soient indépendants des conditions initiales tant que ces dernières varient à l'intérieur de domaines donnés, ce qui revient à dire que les états quantifiés sont stables.

En d'autres termes, *la solution générale doit jouir de la propriété d'ergodisme.*

Il nous paraît important de citer, à l'appui de ces considérations, un résultat classique de la théorie des vibrations non linéaires. Considérons un système dynamique du second ordre à un degré de liberté, décrit dans l'extension en phase par des équations en général non linéaires :

$$(1) \qquad \dot{x} = P(x, y); \qquad \dot{y} = Q(x, y).$$

Supposons que le système soit « grossier », c'est-à-dire que ses mouvements ne soient pas qualitativement changés lors d'une modification petite mais arbitraire du système, c'est-à-dire lors de l'adjonction aux seconds membres des équations (1) de termes suffisamment petits mais

par ailleurs quelconques. On montre alors ([2]) que le système *ne saurait posséder un ensemble continu de trajectoires fermées dans l'espace des phases.* Les trajectoires fermées sont nécessairement isolées : elles constituent l'ensemble discret des *cycles limites* ([2]), ([3]), ([4]), ([5]) du système différentiel (1). Les cycles limites stables décriront les mouvements périodiques stables, c'est-à-dire les mouvements périodiques auxquels revient spontanément le système si une petite perturbation l'en a écarté. A chaque cycle limite sera associée une équation aux variations qui possède un seul exposant caractéristique ([6]) (l'autre étant nul en vertu de la périodicité du mouvement); les cycles stables seront ceux dont l'exposant caractéristique est négatif (ils seront donc *asymptotiquement* stables).

La propriété principale de tels mouvements périodiques stables consiste en ce que leurs périodes et leurs amplitudes ne dépendent pas des conditions initiales du mouvement. Ceci veut dire, géométriquement, qu'au voisinage d'un cycle stable tous les points décriront, dans l'espace des phases, des trajectoires qui tendront asymptotiquement vers le cycle limite.

Un cycle limite est donc un bon exemple de ce que nous avons appelé état final asymptotique, et en fait il est possible que les cycles limites de la configuration en phase jouent un rôle important dans la théorie. Mais il est possible également qu'existent des états finaux asymptotiques plus généraux.

Remarquons qu'il n'est pas obligatoire que l'équation linéaire représentative d'un état stationnaire soit la première approximation, ou la limite, d'une équation non linéaire; elle doit en être seulement la conséquence, peut-être immédiate, peut-être lointaine et indirecte et en différer alors notablement en la forme.

Remarquons enfin que plusieurs auteurs ([7]) ont déjà attiré l'attention sur l'importance de la description des états transitoires, sans donner toutefois de raisons analytiques pour relier cette description aux équations non linéaires. En particulier, une intéressante tentative dans ce sens a été faite dans le cadre de l'ancienne théorie des quanta par M. Čap ([8]), et reprise à sa suite par M. Destouches ([9]). Mais, si les équations non linéaires envisagées par M. Čap deviennent linéaires dès que la particule se trouve dans un de ses états stationnaires habituels, la stabilité n'y est pas prise comme la propriété définissant ces états. Il se trouve d'ailleurs que l'exemple d'oscillateur non linéaire cité par M. Čap ne contient aucun mouvement asymptotiquement stable. Nous reprendrons ultérieurement en détail cette question, en présentant des modèles d'oscillateurs ou de systèmes quantiques plus compliqués admettant pour mouvements stables les états stationnaires de la théorie des quanta.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2305 et 2482.

(2) A. Andronov, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 559.

(3) A. Andronov, A. Vitt et S. Khaikin, *La théorie des vibrations* (en russe), Moscou, 1959.

(4) H. Poincaré, *Sur les courbes définies par des équations différentielles* (*Œuvres*, I).

(5) S. Lefschetz, *Differential equations : geometric theory*, Interscience, 1957.

(6) H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, I.

(7) L. de Broglie, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 963.; E. Schrodinger, *Brit. J. Phil. Sc.*, 3, nos 10-11, 1952.

(8) F. Čap, *Nuovo Cimento*, suppl. vol. III, 10e série, 1956.

(9) J. L. Destouches, *La quantification en théorie fonctionnelle*, Gauthier-Villars, Paris, 1958.

(*Laboratoire de Théories physiques, Institut H. Poincaré, Paris.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *La dépendance du photopotentiel en fonction de la longueur d'onde des photons absorbés chez le germanium.* Note (*) de M. **Aron Surduts**, présentée par M. Jean Wyart.

A partir d'une longueur d'onde donnée, qui dépend du semi-conducteur et des molécules adsorbées, on observe en plus de l'action habituelle des photons, des variations du photopotentiel dues aux électrons rapides, qui franchissent la barrière de potentiel à la surface.

Dans la Note précédente [1], nous avons vu que les porteurs créés par les photons intervenaient dans l'équilibre entre la charge d'espace et la charge des molécules (atomes) adsorbées ionisées. Il en résultait une diminution de la densité des accepteurs ionisés par les trous, avec abaissement de la barrière négative à la surface dans un cas et une diminution de la densité des donneurs ionisés par les électrons avec abaissement du potentiel de surface positif dans l'autre.

Reprenons le cas où la charge négative des accepteurs ionisés est équilibrée par la charge d'espace positive. Admettons que les photons absorbés sont d'une longueur d'onde suffisamment petite pour que les électrons éjectés par eux de la bande de valence (c'est certainement ce processus qui prévaut dans nos conditions) soient soulevés aux niveaux supérieurs de la bande de conduction et puissent franchir la barrière du potentiel qui les freine. On aura, dans ce cas-là, en plus de l'action des trous (qui sont créés simultanément avec les électrons) sur les accepteurs ionisés selon

$$N_{\text{crA}}^{-} + \oplus \rightleftharpoons N_{\text{crA}}^{\times} \text{ (neutres)}$$

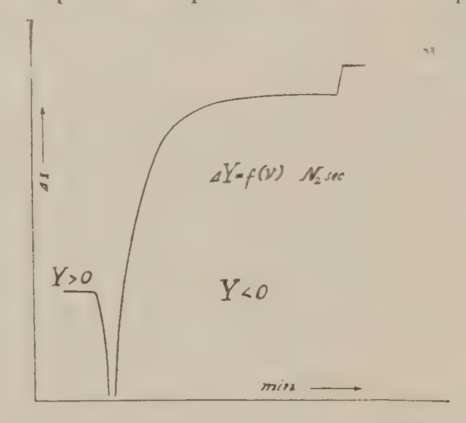
aussi celle des électrons. Ces électrons rapides peuvent ioniser les centres recombinant $\langle$ cr $\rangle$ lents neutres (la neutralisation des trous directement est très peu probable) suivant la relation :

$$N_{\text{crA}}^{\times} + \ominus \rightleftharpoons N_{\text{crA}}^{-}.$$

Si, dans le cas des molécules acceptrices, l'influence des électrons rapides est opposée à l'action habituelle des photons, on verra, par contre, dans le cas d'une barrière positive, l'action régulière des photons renforcée par ces électrons. On a pu constater expérimentalement qu'il est possible non seulement d'annuler la barrière positive, mais même de provoquer la formation d'une barrière négative élevée. Ceci est aisément explicable, si l'on admet que la surface de germanium possède, en permanence, des molécules adsorbées acceptrices, la couche de quasi-oxyde. Cette couche peut être plus ou moins compensée dans son action par des molécules adsorbées donnatrices, par exemple de H_2O.

Les échantillons que nous avons étudiés, germanium type n avec ρ de 10 à 30 Ω.cm, faisaient apparaître dans la région spectrale s'étendant de 2 750 à 460 mμ seulement l'action habituelle des photons et ceci indépendamment de l'ambiance (O_2, N_2, Ar secs ou humides). Chez un

échantillon on observait une augmentation de la barrière négative déjà avec la lumière de la bande de 410 à 460 mμ, probablement la raie 436 mμ Hg. Plus souvent agissait la lumière provenant de la bande 390 à 410 mμ. On peut l'attribuer à l'action des raies 405-408 mμ Hg. L'action de la bande 330-390 mμ, probablement la raie 365 mμ Hg, se manifestait dans toutes les ambiances mentionnées et chez tous les échantillons. Comme source de lumière, on a eu une lampe de galvanomètre à foyer concentré de 8 V, 6 A et un brûleur HPK 125 Philips à vapeurs de mercure. Les filtres colorés de Wratten-Kodak servaient pour délimiter les longueurs d'ondes. Par recoupement, on pouvait diminuer leur imprécision. Sur le diagramme, on voit le photopotentiel ΔY porté en unités relatives à l'échelle logarithmique en fonction du temps (minutes) pour différentes longueurs d'onde. On part d'un potentiel de surface positif. La lumière



des longueurs d'onde de 2 750 à 410 mμ ne provoque pas l'inversion du potentiel de surface. Mais elle s'observe avec la lumière de la bande 390 à 410 mμ, premier coude suivi d'inversion. Cette inversion était confirmée par le changement de phase de 180° des figures de Lissajous à l'oscilloscope. Le deuxième coude, suivi d'une augmentation plus faible de ΔY, est causé par la lumière de la bande 330-390 mμ. L'ambiance était N_2 sec. Dans N_2 humide, l'inversion se produit avec la bande 330-390 mμ. On peut même, en principe, évaluer optiquement la différence de potentiel de surface provoquée par une modification de l'ambiance, ou, autrement dit, évaluer optiquement la différence des moments dipolaires des molécules adsorbées. Ceci nécessiterait un choix approprié des filtres interférentiels. Un monochromateur laisse passer trop peu d'énergie. Il faut noter que les électrons rapides peuvent aussi produire des électrons secondaires (ionisation interne) en augmentant ainsi le rendement quantique des photons.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2329.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.*)

MAGNÉTISME. — *Étude thermomagnétique d'alliages dilués Pd-Cr-hydrogène.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Burger** et **Jules Wucher**, transmise par M. Gabriel Foëx.

En saturant d'hydrogène des alliages Pd-Cr dilués on neutralise le moment magnétique du palladium. On trouve pour le chrome seul un moment compris entre les valeurs théoriques de l'ion chromeux et de l'ion chromique. Les points de Curie paramagnétiques des alliages hydrogénés varient linéairement avec la concentration en chrome.

Les solutions solides diluées de métaux de transition dans le palladium absorbent de l'hydrogène électrolytique, qui neutralise progressivement le moment magnétique du palladium. L'étude thermomagnétique des systèmes Pd-Mn (1), Pd-Co (2) et Pd-Fe (3) hydrogénés a ainsi permis de déterminer le moment et les interactions magnétiques du métal dissous.

La présente étude a porté sur cinq alliages Pd-Cr, dont les compositions étaient 1,0, 2,0, 3,0, 6,0 et 9,75 atomes chrome % (4). L'étude thermomagnétique de trois de ces alliages non hydrogénés (4), faite par Gerstenberg (5) a montré que le chrome cède des électrons au palladium tout en conservant un moment magnétique propre.

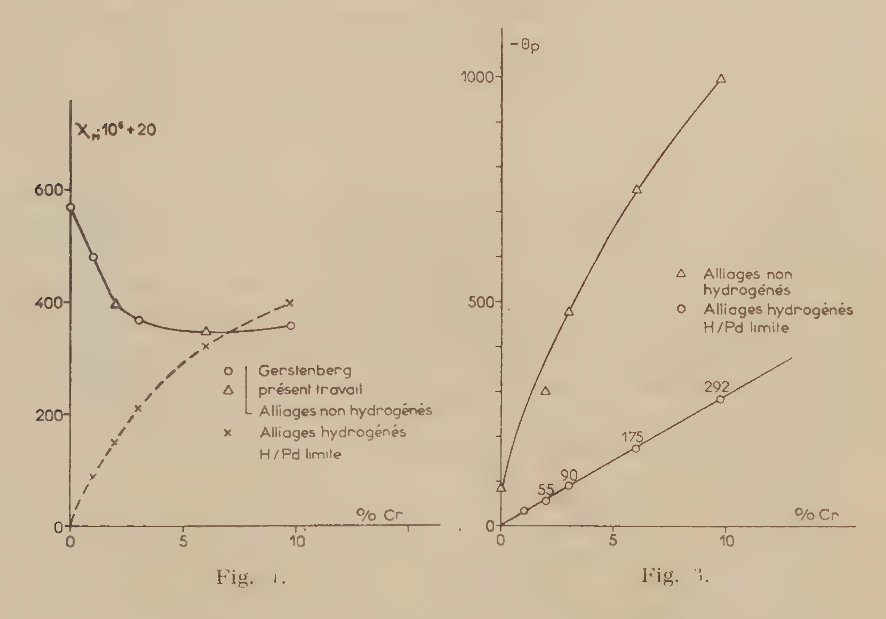


Fig. 1. Fig. 3.

Sur la figure 1 sont représentées les variations de χ à température ambiante pour les alliages non hydrogénés et hydrogénés. Contrairement à ce qui se passe pour d'autres métaux de transition (Fe, Co, Ni, Mn), l'adjonction de chrome se traduit par une diminution de χ, suivie d'une légère augmentation à partir de 8 % de chrome. Pour les alliages hydro-

génés χ croît régulièrement avec la concentration en chrome. On remarquera que pour des concentrations en chrome supérieures à 8 % la phase hydrogénée possède un χ supérieur à celui de la phase non hydrogénée.

En vue de préciser les interactions Cr-Cr et le moment magnétique du chrome, nous avons effectué l'étude thermomagnétique des alliages hydrogénés. La quantité d'hydrogène électrolytique absorbée a été déterminée par pesée au 1/100e de milligramme avant et après hydrogénation.

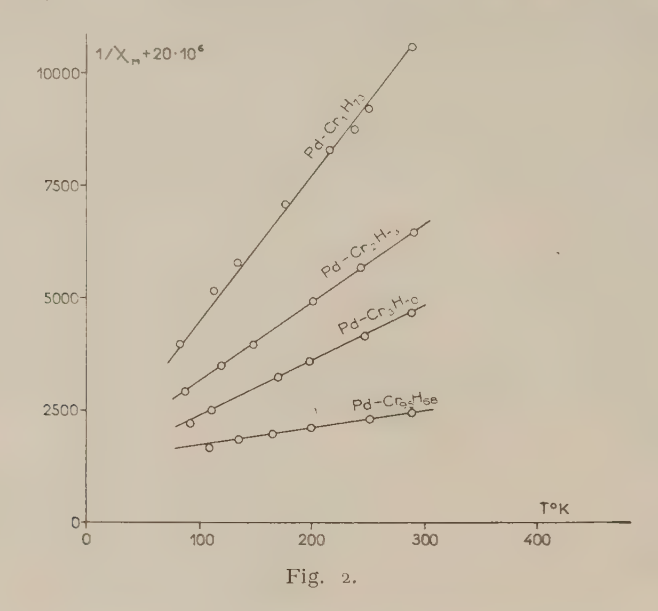


Fig. 2.

Dans l'intervalle des températures étudié (85 à 300° K) tous les alliages suivent des lois de Curie-Weiss (*fig.* 2) dont les points de Curie θ_p et les moment μ_B (rapportés au chrome seul) sont portés dans le tableau I. Dans la deuxième et troisième colonne de ce tableau on donne les valeurs limites pour H/Pd, calculées en admettant que le chrome cède trois ou deux électrons au palladium. La colonne suivante donne les états d'hydrogénation des alliages mesurés.

Tableau I.

Concentration atomique en Cr %.	H/Pd Cr^{+++}.	H/Hd Cr^{++}.	H/Pd expérimental.	μ_{Cr}.	θ.
1	0,62	0.63	0,72	4,80	— 35
2	0,59	0,61	0,73	4,70	— 70
			0,65	4,53	— 60
3	0,56	0,59	0,70	4,70	— 98
			0,59	4,60	— 90
6	0,46	0,52	0,68	4,68	— 190
			0,53	4,56	— 176
9,75	0,33	0,435	0,68	4,58	— 340
			0,41	4,26	— 290

Ces résultats suggèrent plusieurs remarques.

a. Les moments mesurés pour le chrome sont compris entre les moments théoriques des ions Cr^{++} (4,90 μ_B) et Cr^{+++} (3,87 μ_B); chaque atome de chrome dissous semble donc céder entre deux et trois électrons au palladium. Pour un alliage donné, le moment du chrome augmente lorsque la concentration en hydrogène augmente, ce qui laisse supposer qu'on peut réinjecter des électrons sur la couche *d* du chrome par une hydrogénation poussée au-delà de la saturation.

b. Les points de Curie paramagnétiques, pour un alliage donné, augmentent en valeur absolue lorsqu'on pousse l'hydrogénation au-delà de la valeur limite. Leurs valeurs rapportées aux concentrations H/Pd limites varient linéairement (*fig.* 3) avec la concentration en chrome C_{Cr} suivant la relation $\theta_p = -2\,900\, C_{Cr}$ (*fig.* 3). Rappelons que pour les alliages Pd-Mn-H et Pd-Fe-H ([1]), ([3]) on avait trouvé respectivement les relations $\theta_p = -450 C_{Mn}$ et $\theta_p = +1\,800\, C_{Fe}$.

Une étude magnétique aux températures élevées des alliages non hydrogénés a complété ce travail.

On constate que les constantes de Curie (inverses des pentes des droites expérimentales entre 800 et 1400°K dans la représentation en $1/\chi$, T) augmentent régulièrement suivant la relation $C_M = 0{,}250 + 2{,}2\, C_{Cr}$. Les grandes valeurs absolues, des points de Curie (*fig.* 3) indiquent l'existence de fortes interactions Pd-Cr, nettement supérieures aux interactions Cr-Cr. Ce sont d'ailleurs ces fortes interactions Pd-Cr qui permettent de comprendre les particularités signalées sur la figure 1.

En effet, un calcul simple utilisant ces résultats expérimentaux permet de montrer que pour des concentrations en chrome supérieures à 7 %, l'hydrogénation se traduit par une augmentation de la susceptibilité.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) J. WUCHER, *Colloque National de Magnétisme*, C. N. R. S., 1958, p. 139.

(2) J. P. BURGER et J. WUCHER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2230.

(3) J. P. BURGER, E. VOGT et J. WUCHER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1480.

(4) E. Vogt (Marburg) nous a fourni les trois alliages de composition 1, 3 et 9,75.

(5) GERSTENBERG, *Ann. Physik*, (7), 1958, p. 236.

(*Laboratoires Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Généralisation de la condition aux arêtes dans le cas d'une courbe gauche.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

J'ai l'intention de généraliser les résultats d'une précédente Note ([1]) en supposant que l'arête est une courbe gauche. Je considère le trièdre de Serret-Frenet au point P de la courbe (C); soient PT (α_1, β_1, γ_1), la demi-tangente positive, PN (α_2, β_2, γ_2), la demi-normale positive, PB (α_3, β_3, γ_3), la binormale. Les coordonnées d'un point M du plan normal en P à l'arête s'expriment par les relations

$$x = u - \rho\alpha_2\cos\psi + \rho\alpha_3\sin\psi, \qquad y = v - \rho\beta_2\cos\psi + \rho\beta_3\sin\psi, \qquad z = w - \rho\gamma_2\cos\psi + \rho\gamma_3\sin\psi.$$

Soit $d\sigma$ l'élément d'arc, tel que $d\sigma^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$.

En tenant compte des formules de Serret-Frenet ainsi que des relations d'orthogonalité, on trouve aisément :

$$d\sigma^2 = d\rho^2 + \left[\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)^2 + \frac{\rho^2}{T^2}\right]ds^2 + \rho^2 d\psi^2 + 2\frac{\rho^2}{T}\,ds\,d\psi,$$

où $R = R(s)$ est le rayon de courbure, $T = T(s)$, le rayon de torsion au point P.

La présence d'un terme rectangle, en $ds\,d\psi$, montre que le système de coordonnées curvilignes $x^1 = \rho$, $x^2 = s$, $x^3 = \psi$, n'est pas orthogonal. Il est facile de l'orthogonaliser en posant

$$d\varphi = d\psi + \frac{ds}{T(s)}, \qquad \varphi = \psi + f(s);$$

il vient alors

$$d\sigma^2 = d\rho^2 + \left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)^2 + \rho^2 d\varphi^2,$$

soit $d\sigma^2 = (e_i\,dx^i)^2$, avec $e_1 = 1$, $e_2 = 1 + (\rho/R)\cos\psi$, $e_3 = \rho$, dans le système de coordonnées curvilignes orthogonales $x^1 = \rho$, $x^2 = s$, $x^3 = \varphi$.

J'écris l'équation

$$\operatorname{div}\dot{E} = 0,$$

qui équivaut à

$$\frac{\partial}{\partial\rho}\left[\rho\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)E_\rho\right] + \frac{\partial}{\partial s}(\rho E_s) + \frac{\partial}{\partial\varphi}\left[\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)E_\varphi\right] = 0,$$

soit, pour les termes principaux, qui deviennent prépondérants lorsque ρ tend vers zéro :

$$(1) \qquad \frac{\partial}{\partial\rho}(\rho E_\rho) + \frac{\partial E_\varphi}{\partial\varphi} = 0.$$

J'écris également l'équation

$$\overrightarrow{\text{rot rot}}\,\vec{\mathrm{E}} - k^2\vec{\mathrm{E}} = 0 \qquad \left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right);$$

en exprimant les rotationnels à l'aide des formules usuelles en coordonnées curvilignes orthogonales, j'obtiens la relation

$$\frac{\partial}{\partial s}\,\frac{\rho}{1+\frac{\rho}{\mathrm{R}}\cos\psi}\left[\frac{\partial}{\partial\rho}\left(1+\frac{\rho}{\mathrm{R}}\cos\psi\right)\mathrm{E}_s - \frac{\partial \mathrm{E}_\rho}{\partial s}\right]$$

$$-\frac{\partial}{\partial\varphi}\,\frac{1+\frac{\rho}{\mathrm{R}}\cos\psi}{\rho}\left[\frac{\partial \mathrm{E}_\rho}{\partial\varphi} + \frac{\partial}{\partial\rho}\rho\mathrm{E}_\varphi\right] - k^2\rho\left(1+\frac{\rho}{\mathrm{R}}\cos\psi\right)\mathrm{E}_\rho = 0,$$

soit, en ne conservant que les termes principaux :

$$\frac{\partial^2 \mathrm{E}_\rho}{\partial\varphi^2} - \frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\,\frac{\partial \mathrm{E}_\varphi}{\partial\varphi}\right) = 0. \tag{2}$$

En vertu de (1) et (2), il vient

$$\frac{\partial^2 \mathrm{E}_\rho}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial}{\partial\rho}\left[\rho\,\frac{\partial}{\partial\rho}(\rho\mathrm{E}_\rho)\right] = 0.$$

Posons maintenant $\mathrm{E}_\rho = \alpha\,(s, \varphi)\,\rho^t$.

Comme dans la Note précitée, nous trouvons

$$\alpha = \mathrm{A}(s)\sin[(t+1)(\varphi+\varphi_0)],$$

soit

$$\alpha = \mathrm{A}(s)\sin[(t+1)(\psi+f(s)+\varphi_0)].$$

Je mesure maintenant l'angle ψ à partir de l'une des faces du dièdre et je maintiens le point M dans le plan normal à l'arête au point P; $f(s)$ demeure constant. Comme nous devons avoir $\alpha = 0$ pour $\psi = 0$, je prends $\varphi_0 = -f(s)$, d'où $\alpha = \mathrm{A}(s)\sin(t+1)\psi$, ce qui est la relation (19) de la Note précitée.

On en tire les mêmes conclusions relativement à l'ordre d'infinitude des champs, de la densité superficielle de charge électrique et de la densité superficielle de courant, au voisinage de l'arête.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4316.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption du benzène dans l'ultraviolet lointain.* Note (*) de Mmes **Janine Granier**, **Nicole Damany-Astoin** et Mlle **Marguerite Cordier**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a étudié le spectre d'absorption du benzène pur ou en matrice à basse température dans la région 1600-2 000 Å.

A la suite d'un premier travail sur les halogénures d'alcoyle gazeux ou condensés à basse température [1], il nous a semblé intéressant de faire une étude semblable sur le benzène et de comparer les résultats obtenus. On a obtenu le spectre d'absorption du benzène solide ou piégé dans une matrice à la température de l'azote liquide. La région spectrale étudiée s'étend de 45 000 à 62 000 cm^{-1} et comprend deux systèmes de bandes du benzène gazeux, l'un débutant à 2100 Å et attribué à la transition interdite ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$, l'autre à 1850 Å, correspondant à la transition permise ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$, à laquelle s'ajoutent les premiers termes d'une série de Rydberg.

Pour l'état gazeux nous avons utilisé directement les résultats tout à fait concordants des différents auteurs [2], [3], [4].

Les mesures à la température de l'azote liquide ont été faites dans le cryostat métallique déjà utilisé [3], monté devant un spectrographe à réseau concave en incidence normale qui donne 10,8 Å/mm.

Les produits utilisés (benzène, méthylcyclohexane, isopentane), quoique très purs, étaient redistillés dans un appareil métallique, sans rodage ni robinet graissé, dans lequel se trouvaient aussi réalisés, à la concentration désirée (1 à 0,5 %), les mélanges solvant-benzène en phase vapeur.

Les couches étaient formées sur la fenêtre en fluorine du cryostat, à travers un éjecteur de 0,5 mm de diamètre, sous une différence de pression de 1 à 6 mm. L'épaisseur des couches n'a pas été mesurée directement mais évaluée comme précédemment [1].

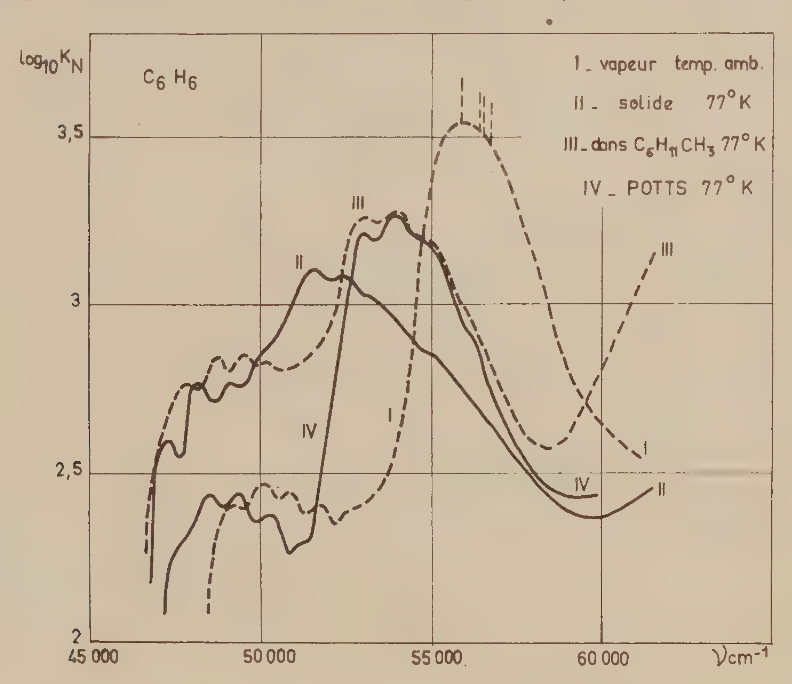
Les résultats expérimentaux sont réunis sur la figure 1 où l'on a porté $\log_{10} K_N$ en fonction de ν; K_N défini par

$$K_N = \frac{1}{l_{cm}} \log_{10} \frac{I_0}{I},$$

étant ramené aux conditions normales de température et de pression de C_6H_6 vapeur. La courbe I donne le spectre d'absorption de la vapeur d'après Pickett [2], les bandes de Rydberg étant figurées par les droites en pointillé; la courbe II celui du benzène pur solide à la température de l'azote liquide; la courbe III représente l'absorption du benzène en solution solide dans le méthylcyclohexane (celle relative à la solution solide dans l'isopentane est en tous points semblable à III, excepté un faible déplacement d'ensemble vers les grandes fréquences enfin la courbe IV

a été tracée d'après les résultats de Potts ([5]) sur l'absorption de C_6H_6 dans un gel d'hydrocarbures à basse température.

En ce qui concerne la transition interdite ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ (2100 Å) nous observons, en passant de la vapeur à l'état condensé, d'une part la disparition de la première bande (49 230 cm^{-1}) et d'autre part un déplacement vers les basses fréquences, déplacement qui augmente dans l'ordre : gel de Potts, matrice isopentane, matrice méthylcyclohexane, C_6H_6 pur solide (à la température de N_2 liquide pour toutes ces matrices). Le fait que la première bande du spectre de la vapeur disparaisse dans le spectre



des états condensés confirme qu'il ne peut s'agir de la bande $o - o$ (interdite au moins dans la vapeur), mais justifie l'hypothèse d'une vibration $o - o + 606$ cm^{-1}, résultant de l'interaction avec la vibration Σ_{2g}, interaction qui rend la transition permise ([6]), ([7]), mais qui disparaît à l'état solide. Quant à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ (1850 Å), fortement permise ([2]), ([6]), ([8]), elle subit comme la première bande, un déplacement d'ensemble vers les faibles fréquences, mais alors que dans la vapeur cette bande présente un seul maximum à 56 000 cm^{-1}, une structure apparaît à l'état condensé. Elle pourrait être une structure de vibration favorisée par les basses températures. La séparation représente la fréquence de $\nu_{\parallel\perp}$, qui est égale à 848,9 cm^{-1} à l'état liquide.

Enfin dans les conditions expérimentales, où nous avons opéré, on observe la disparition des séries de Rydberg à l'état condensé, sur le benzène comme sur les halogénures d'alcoyle.

Remarquons, que le déplacement vers les faibles fréquences des deux systèmes de bandes du benzène est en complète opposition avec les résultats obtenus pour les halogénures d'alcoyle [1], pour lesquels le déplacement des bandes a lieu au contraire vers les grandes fréquences, lorsqu'on passe du gaz à l'état condensé.

Cette différence de comportement peut être attribuée au fait que dans le cas du benzène, molécule non polaire, seules les forces de dispersion interviennent. Les halogénures d'alcoyle, par contre, sont des molécules fortement polaires à l'état de base (moment polaire permanent de ICH_3 : $1{,}60.10^{-18}$ C. G. S.) contrairement aux produits de dissociation (radical CH_3 et atome d'halogène faiblement excité). Le potentiel des forces de Keesom [9], dû au moment polaire permanent, intervient dans un sens opposé aux forces de dispersion [10] et peut être prédominant.

Ces résultats ne constituent qu'une étude préliminaire et doivent être repris à des températures beaucoup plus basses.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) N. Astoin, J. Granier et M. Cordier, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 506.
(2) L. W. Pickett, M. Muntz et E. M. Mc Pherson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4862.
(3) J. Romand et B. Vodar, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 930.
(4) V. J. Hammond et W. C. Price, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 605.
(5) W. J. Potts, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 73.
(6) C. C. J. Roothaan et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 118.
(7) H. Sponer, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 705.
(8) W. C. Price et W. D. Walsch, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), A 191, 1947, p. 22.
(9) F. London, *Z. Phys.*, 63, 1930, p. 245.
(10) B. Vodar, *Thèse*, Paris, 1944.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Mesure, par effet Mössbauer, de champs locaux dans divers composés du fer.* Note (*) de M. **Ionel Solomon**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons observé l'effet Mössbauer dans des substances : *a.* où le champ local est nul; *b.* où la valeur instantanée du champ local n'est pas nulle, mais où, par suite des fluctuations rapides, l'effet moyen de ce champ est nul; *c.* dans un grenat où les valeurs du champ local ont été mesurées pour les deux sites.

Des études de spectres d'absorption Mössbauer [1] ont été poursuivies avec l'appareil décrit précédemment [2] dans le but de mesurer les champs locaux dans différents composés du fer. Ces mesures doivent servir de point de départ à des études de résonance nucléaire magnétique du ^{57}Fe (abondance naturelle, 2,25 %) dans ces composés.

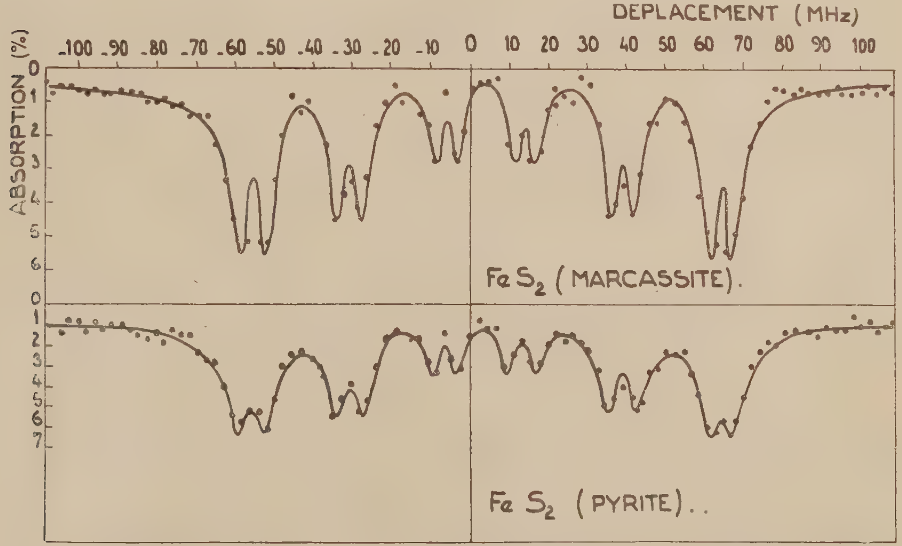


Fig. 1. — Absorption par un écran fixe de pyrite ou de marcassite (épaisseur d'environ 10 mg/cm² de fer) du γ de 14,4 keV émis par une source de fer métallique en mouvement. Les vitesses sont comptées positives lorsque la source s'approche de l'écran.

Des améliorations successives dans la stabilité du système de comptage, ainsi que dans la linéarité du déplacement de la source ont permis d'obtenir des spectres d'absorption de la pyrite et de la marcassite [2] beaucoup plus satisfaisants que précédemment (*fig.* 1) donnant les valeurs d'interactions quadrupolaires plus précises :

$$\Delta_{\text{pyrite}} = 6,9 \pm 0.2 \text{ MHz},$$
$$\Delta_{\text{marcassite}} = 5,9 \pm 0.2 \text{ MHz}.$$

Dans le fer métallique, les noyaux de ^{57}Fe sont soumis à un champ local de 330 kOe et les γ sans recul, émis par une source de fer métallique,

présentent une structure à six raies d'intensités : 3. 2. 1. 1. 2. 3. Le spectre d'absorption obtenu avec une telle source et un écran fait d'une substance où les noyaux de fer sont soumis à un champ effectif nul (écran à une seule fréquence d'absorption) sera donc composé des six raies de la source de fer métallique. C'est ce qu'on a obtenu (*fig.* 2) avec deux écrans, dans

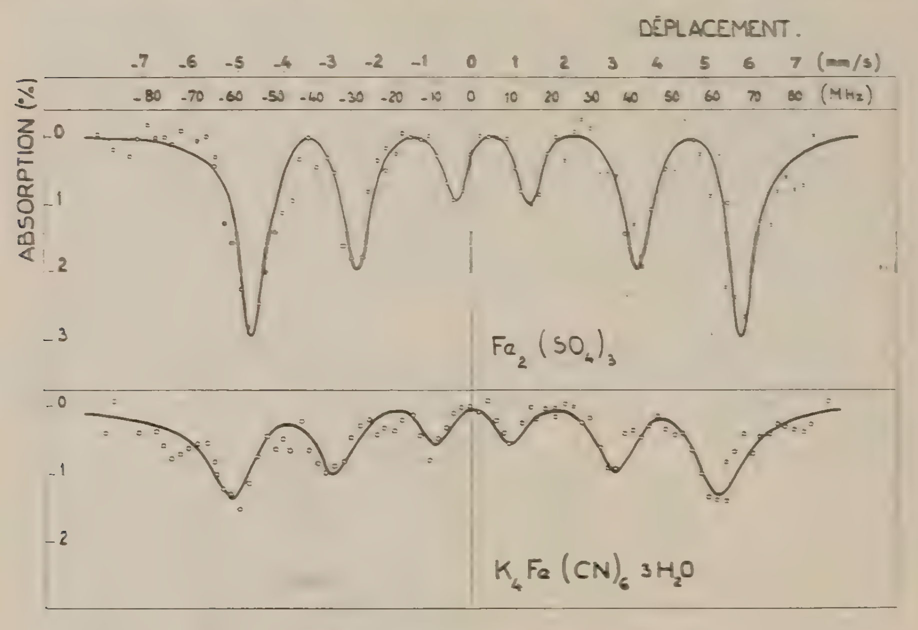


Fig. 2. — Mêmes conditions que pour la figure 1 avec un écran de sulfate ferrique (18 mg/cm² de fer) et un écran de ferrocyanure de potassium (15 mg/cm² de fer).

lesquels l'absence de champ effectif à l'emplacement des noyaux de fer est due, pour les deux substances, à des causes très différentes :

a. Dans le ferrocyanure de potassium $K_4Fe(CN)_6$, $3H_2O$, il n'y a pas de champ magnétique interne, car ce composé est diamagnétique.

b. Par contre, pour l'ion Fe^{+++} du sulfate de fer, $Fe_2(SO_4)_3$, qui est paramagnétique à la température ordinaire, le champ local instantané n'est pas nul. Mais comme la fluctuation de ce champ local est beaucoup plus rapide que la fréquence de transition Zeeman des spins nucléaires dans ce champ local, l'effet moyen de ce champ est nul (²).

On remarquera, sur la figure 2, l'absence de déplacement « isomérique chimique » (²) pour le ferrocyanure (ce qui indique une valeur $\psi^2(0)$ voisine de celle du fer métallique). Pour le sulfate on trouve un déplacement de 6,2 ± 0,2 MHz.

Lorsque l'écran présente plusieurs raies d'absorption (structure due, par exemple, aux champs locaux à mesurer) l'emploi d'une source monochromatique devient nécessaire, si l'on veut éviter un spectre d'absorption

dont la complication rend l'interprétation très difficile. Une telle source a été réalisée, comme pour la source de fer métallique [2], par irradiation, dans le Van de Graaff de Saclay, d'une lame d'acier inoxydable. L'acier inoxydable est paramagnétique, mais le champ local effectif est annulé par sa fluctuation rapide, comme dans le cas du sulfate ferrique.

Avec cette source, nous avons pu mesurer (*fig.* 3) le champ local aux deux sites du fer dans le grenat de fer et d'yttrium, $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$.

Site A, intensité relative 3, $H_A = 390 \pm 7$ kOe;
Site B, » » 2, $H_B = 490 \pm 7$ kOe.

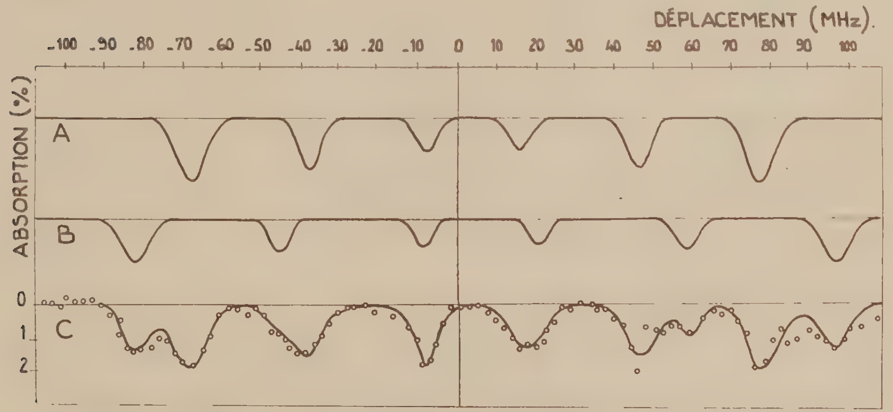


Fig. 3. — La source est en acier inoxydable, émettant un γ monochromatique. L'écran est formé de grenat de fer et d'yttrium en poudre (15 mg/cm² de fer).
On voit que les points expérimentaux sont compatibles avec la courbe C, somme des courbes A et B, correspondant à deux sites d'intensités relatives 3 et 2 avec des champs internes $H_A = 390$ kOe et $H_B = 490$ kOe.

Les déplacements isomériques correspondants par rapport au fer métallique sont

$$\delta_A = 3,2 \pm 0,3 \text{ MHz}, \qquad \delta_B = 5,2 \pm 0,3 \text{ MHz}.$$

Une étude similaire est en cours sur la magnétite (Fe_3O_4) où les résultats préliminaires semblent donner au moins deux sites A et B :

$H_A = (470 \pm 20)$ kOe, Intensité relative : $1,3 \pm 0,5$;
$H_B = (450 \pm 20)$ kOe, » » $1,8 \pm 0,5$.

Les raies obtenues avec une poudre sont larges et le spectre d'absorption est difficile à interpréter.

Dans ces deux composés, la résolution est insuffisante pour détecter l'effet d'une interaction quadrupolaire.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

[1] Pour un article de revue sur le sujet, *voir* par exemple, E. COTTON, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 23.

[2] I. SOLOMON, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3828.

LUMINESCENCE. — *Photoluminescence verte du fluorogermanate de magnésium à diverses températures.* Note (*) de MM. **Georges Déjardin**, **Joseph Janin** et **Jean-Claude Souillat**, transmise par M. Louis Néel.

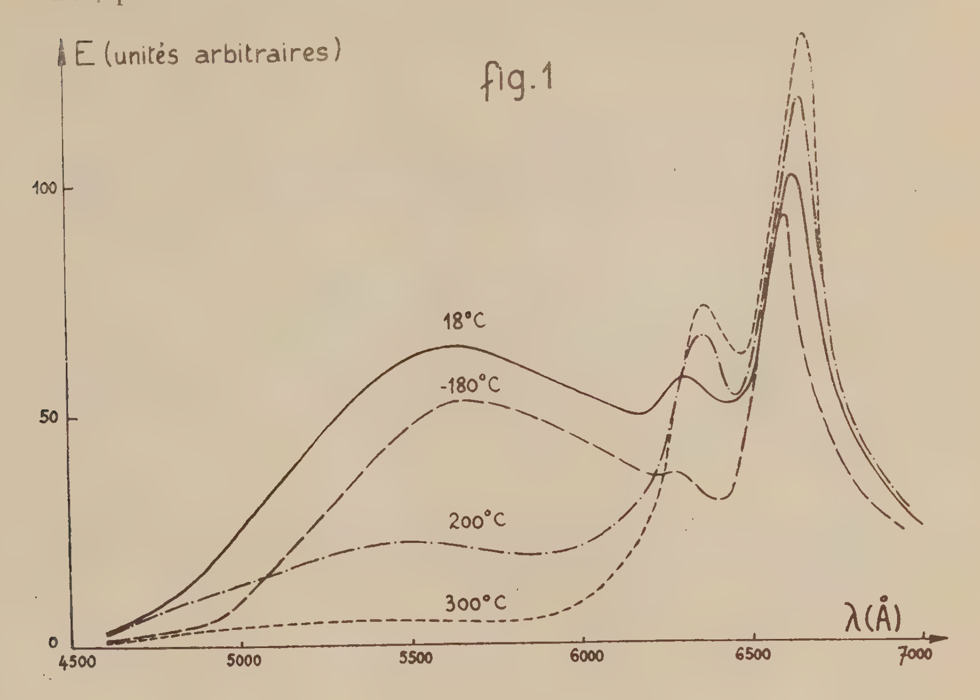
Nous disposions d'échantillons de fluorogermanate de magnésium préparés, dans les mêmes conditions, avec des matériaux de grande pureté. L'activateur manganèse n'avait pas été introduit dans l'un d'entre eux, que nous appellerons le produit de base B, tandis que les autres avaient été obtenus en ajoutant aux matériaux des doses de carbonate de manganèse telles que la concentration de l'activateur s'échelonne de 0,05 à 0,4 %. Le produit B, soumis au rayonnement d'une lampe de Wood, présente une fluorescence *jaune*; son spectre d'émission comprend les bandes rouges caractéristiques du manganèse tétravalent [1] et une très large bande s'étendant de 4 700 à 6 200 Å, avec un maximum d'intensité vers 5 600 Å. Cette bande « verte » existe aussi dans l'émission des produits *activés*, mais son intensité décroît rapidement à mesure que la concentration en manganèse augmente.

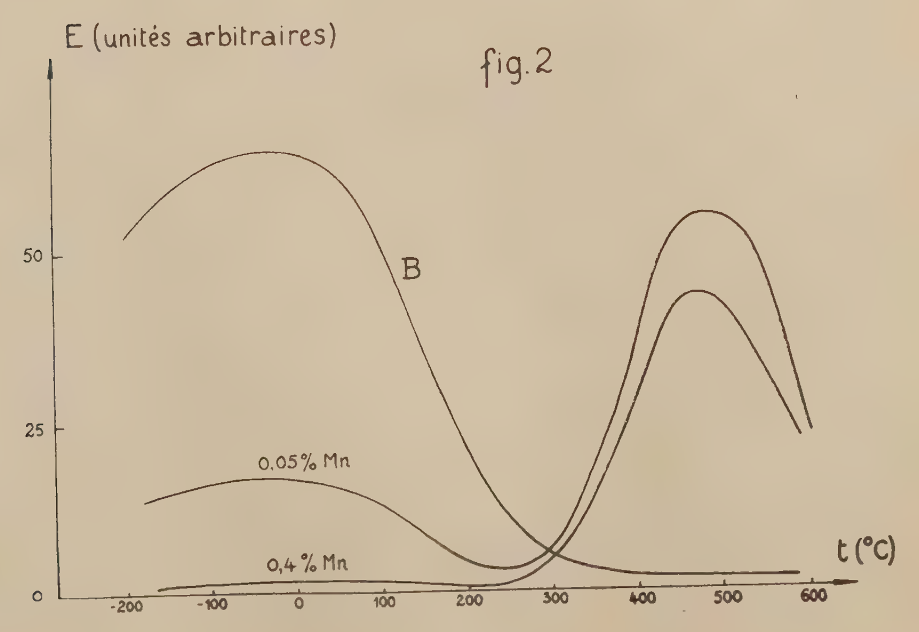
Nous avons étudié la photoluminescence des divers produits dans un intervalle de température s'étendant de — 180 à 600° C. Pour les températures supérieures à la température ambiante, une quantité invariable (0,8 g) de poudre était déposée, par sédimentation, sur un disque de pyrex (diamètre : 20 mm) placé dans une enceinte de silice fondue chauffée électriquement et reliée à une installation de vide; la température de la couche était déterminée à l'aide d'un thermocouple fixé sur le disque. Aux basses températures, nous avons utilisé un vase de Dewar métallique muni d'une fenêtre de quartz, le dépôt étant alors effectué sur une portion de la paroi interne du vase.

Le rayonnement excité par la lampe de Wood (3 650 Å) a été analysé au moyen d'un monochromateur associé à un photomultiplicateur dont on avait déterminé la sensibilité spectrale dans les conditions d'emploi (lampe à incandescence étalonnée et diffuseur de magnésie). La figure 1 représente, pour le produit B placé dans le vide, la répartition spectrale de l'énergie, qui demeure d'ailleurs inchangée si l'on admet dans l'enceinte de l'azote ou de l'air. A la température ordinaire, l'intensité de la bande verte est comparable à celle des bandes rouges; elle devient beaucoup plus faible à 200 et 300° C, tandis que celle des bandes rouges s'accroît, la lumière de fluorescence devenant alors légèrement *rouge*. De — 180 à 300° C, les intensités des deux bandes rouges principales (maximums voisins de 6 300 à 6 600 Å) augmentent régulièrement. Avec les produits *activés*, il n'en est ainsi que pour la première de ces bandes, l'autre (6 600 Å) s'affaiblissant constamment à température croissante [2]. La figure 2 représente les variations de l'intensité maximale de la bande verte en

fonction de la température. Elle montre que, pour les produits *activés*, cette intensité devient beaucoup plus forte aux températures élevées et passe par un maximum vers 500° C.

Les spectres d'excitation ont été enregistrés à la température ordinaire





en projetant le spectre d'une lampe à hydrogène sur une couche de la substance recouvrant une lame mince de verre. Un filtre Wratten, en contact avec l'autre face de la lame, sépare celle-ci d'une émulsion photographique convenable; on choisit le filtre de manière que les radiations rouges *ou* vertes soient transmises. On sait que la fluorescence due au manganèse tétravalent est excitée, par les radiations ultraviolettes (maximum vers 2 800 Å) et celles de la portion la plus réfrangible du spectre visible (autour de 4 200 Å). Le spectre d'excitation de l'émission verte comprend aussi deux bandes se manifestant par un maximum vers 2 550 Å et un autre, beaucoup plus faible, vers 3 600 Å. Si l'on considère, en outre, les spectres de réflexion diffuse, on constate que, pour les produits *activés*, les deux bandes vers 2 800 et 4 200 Å sont bien marquées, mais que la bande vers 2 550 Å apparaît seule assez nettement avec le produit B. D'ailleurs, dans ce dernier cas, l'absorption est peu importante, ce qui conduit à penser que les centres « verts » sont en petit nombre ou que la probabilité de la transition responsable de l'émission verte est relativement faible. Des investigations sont en cours en vue de rechercher l'origine de cette émission.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) Des traces de manganèse préexistent sans doute dans les matériaux, ou peuvent résulter d'une légère contamination au cours de la préparation des échantillons.

(2) G. Barbe, *Thèse de doctorat de* 3e *cycle*, Lyon, 1959.

ÉLECTRONIQUE NUCLÉAIRE. — *Discrimination de formes avec un scintillateur minéral* (CsI). *Application au tracé de spectres α ou de spectres de protons en présence de rayons γ*. Note (*) de MM. **Francis Cambou, Jean-Pierre Crettez** et **Georges Ambrosino**, présentée par M. Francis Perrin.

La forme de la scintillation lumineuse produite par les particules ionisantes dans l'iodure de cæsium est différente pour les protons, les α, les électrons. Un circuit tirant partie de cette différence permet de supprimer le fond γ lorsqu'on mesure un spectre de particules α ou de protons. Le spectre des protons de recul dus à des neutrons de 3 MeV est présenté.

Dans un cristal organique, la décroissance, en fonction du temps, de l'émission lumineuse provoquée par une particule ionisante peut grossièrement se décomposer en deux exponentielles, une rapide et une lente.

L'importance de la composante lente est d'autant plus grande que le pouvoir ionisant des particules incidentes est plus élevé. Cette propriété a été exploitée par différents auteurs [1], [2], [3], [4] pour discriminer les impulsions dues aux neutrons de celles dues aux rayons γ.

Dans un scintillateur minéral, l'émission lumineuse peut souvent aussi être décomposée en deux exponentielles. Storey, Jack et Ward [7] ont obtenu les résultats suivants avec un cristal de CsI.

Particule incidente.	Electron (0,66 MeV).	Proton (2,2 MeV).	α (4,8 MeV).
Temps de vie court (μs)....	0,70 ± 0,025	0,52 ± 0,01	0,425 ± 0,01
Temps de vie long (μs).....	7	7	7
Importance relative de la composante longue (%) ..	50	30	25

Nous avons nous-mêmes, obtenu des valeurs très comparables. A l'inverse des scintillateurs organiques, c'est la scintillation induite par des particules peu ionisantes qui s'atténue le plus lentement.

Notre dispositif de discrimination de formes utilise cette propriété, grâce à une combinaison linéaire des impulsions prises sur l'anode d'un photomultiplicateur 56 AVP équipé d'un cristal CsI et de celles prises sur la 13ᵉ dynode (*fig.* 1). L'ensemble du circuit de la 13ᵉ dynode est équivalent à un intégrateur d'environ 5 μs; l'amplitude de ses impulsions comporte une part notable de la composante lente et diffère selon la nature de la particule incidente. Le circuit anodique se comporte comme un circuit intégrateur à constante de temps plus petite (1 μs environ dans les conditions de réglage) suivi d'un circuit détecteur qui fournit des impulsions dont la forme est pratiquement la même quelle que soit la nature de la particule incidente. Pour un réglage convenable, l'impulsion anodique a la même forme et la même amplitude que celle fournie par la dynode dans le cas des rayons γ; le signe des impulsions étant évidemment opposé,

leur combinaison fournit un signal pratiquement nul pour les rayons γ et négatif pour les particules α ou les protons qui comportent un pourcentage de composante longue plus faible (*fig.* 2).

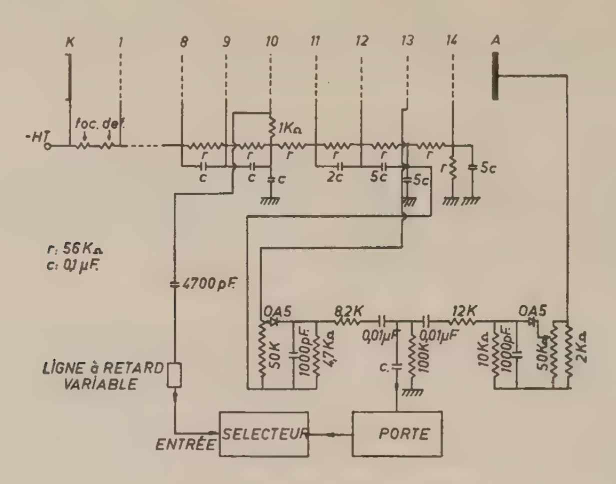


Fig. 1. — Schéma du montage.

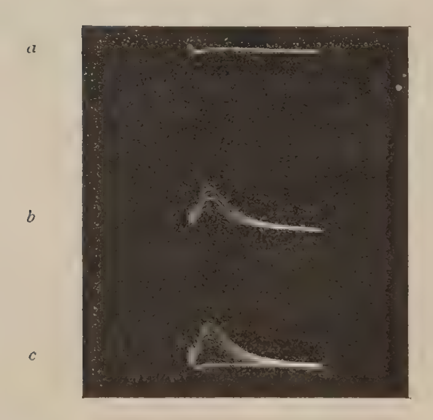


Fig. 2. — Photographie des signaux fournis par le circuit discriminateur de formes :

a. γ du ^{22}Na.

b. α du Pu ralentis par une épaisseur d'aluminium telle que sur une voie linéaire, la hauteur des impulsions qu'ils créent soit du même ordre que celle des impulsions induites par les γ de 1,28 MeV.

c. α + γ.

Il est clair qu'un réglage différent pourrait rendre nuls les signaux dus aux particules α et positifs ceux dus aux électrons.

Application au tracé des spectres α ou des spectres de protons en présence d'un fond γ important. — Une sortie sur la 10ᵉ dynode fournit une représentation linéaire du spectre des impulsions lumineuses. Le signal distin-

guant la nature des particules permet d'éliminer de ce spectre la partie due aux rayons γ par l'emploi d'une porte.

L'expérience a été faite avec une source α en présence d'un fond γ important (*fig.* 3) et avec des protons de recul créés par les neutrons de la réaction *d-d* (*fig.* 4) dans un radiateur hydrogéné mince fixé contre le cristal.

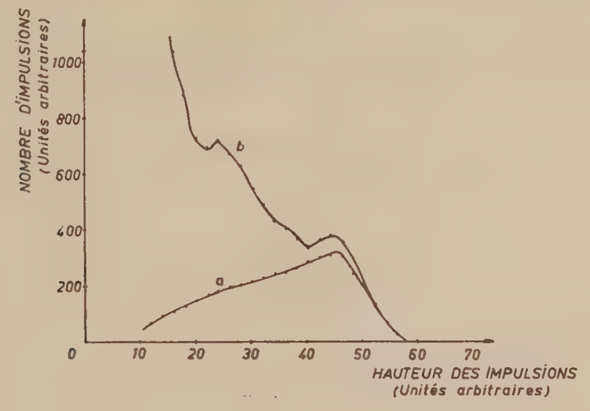


Fig. 3. — Spectre d'une source de particules α ralenties par des écrans d'aluminium en présence des rayons γ du ^{22}Na :

a. avec coïncidence; *b.* sans coïncidence.

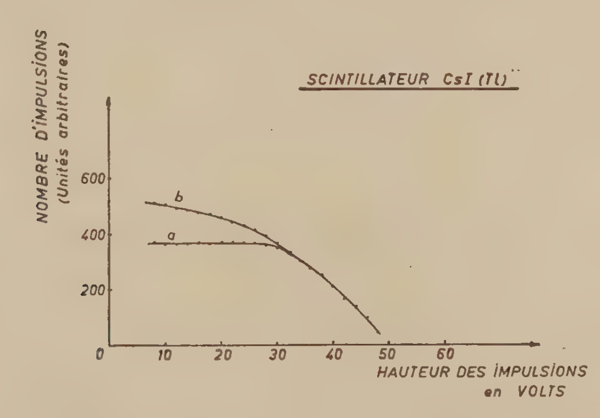


Fig. 4. — Spectre des protons de recul créés dans un radiateur mince en contact avec le cristal par les neutrons de la réaction *d-d*.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) M. FORTE, *Studia Ghisleriana*, 4e série, 2, 1959, p. 281-305.
(2) F. BROOKS, *Nuclear Instruments and Methods*, 4, 1959, p. 151.
(3) G. AMBROSINO, F. CAMBOU et J. P. CRETTEZ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 703.
(4) H. W. BROEK et C. E. ANDERSON (non encore publié).
(5) STOREY, JACK et WARD, *Proc. Phys. Soc.*, 72, n° 1, 1958, p. 1-9.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire des noyaux du fer 57 dans les champs locaux du grenat d'yttrium et de fer.* Note (*) de M. **Claude Robert**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons mis en évidence la résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe dans le champ local de chacun des deux sous-réseaux magnétiques du grenat d'yttrium et de fer. Les fréquences de résonances et les temps de relaxation ont été mesurés en fonction de la température.

1. *Introduction.* — L'interaction hyperfine dans une substance magnétique ordonnée crée un champ intense à l'emplacement du noyau (champ local). La résonance magnétique nucléaire dans ce champ (en l'absence de champ extérieur) a été mise en évidence et étudiée dans le cas du cobalt [1], du fer [2], [3], [4] et du nickel métalliques [5]. Cette résonance possède les propriétés suivantes [1] :

— seuls les noyaux situés dans les parois de Bloch sont observés;

— l'intensité du champ de radiofréquence H_1' effectivement vu par les noyaux est environ 1500 fois plus grande que l'intensité du champ de radiofréquence H_1 appliqué;

— un champ magnétique extérieur ne modifie pas la fréquence de résonance, en effet, sous l'action d'un champ extérieur, les parois se déplacent jusqu'à ce que le champ magnétique existant à leur niveau soit inférieur au champ coercitif.

Nous avons effectué des expériences analogues sur le grenat d'yttrium et de fer, de formule 5 Fe_2O_3, 3 Y_2O_3, dont les propriétés magnétiques sont bien connues [6].

Ce grenat est ferrimagnétique, les ions magnétiques Fe^{3+} étant répartis sur deux sortes de sites, octaédrique 16 *a* et tétraédrique 24 *d*, formant deux sous-réseaux d'aimantations opposées; les proportions relatives des ions sont respectivement 2 et 3 pour ces deux sous-réseaux.

On peut donc prévoir deux champs locaux, donc deux fréquences de résonance pour les noyaux de ^{57}Fe (l'isotope 57, le seul pourvu d'un moment magnétique, se trouve en proportion de 2,25 % dans le fer naturel).

L'étude du spectre Mössbauer du grenat, effectuée par I. Solomon [7] au Centre d'Études nucléaires de Saclay, a permis de prévoir ces fréquences à 2 MHz près. Nous avons ensuite trouvé les deux résonances dont les fréquences sont, pour les sites *a* et *d*, respectivement 67,2 et 54,15 MHz, à la température ordinaire.

2. *Appareillage.* — L'échantillon de grenat a été préparé à Saclay sous forme de poudre; il contient une faible proportion de Fe_2O_3 non combiné.

Nous avons employé une méthode d'écho de spins qui permet une détermination précise des temps de relaxation T_1 et T_2 et de la largeur inhomogène des raies. De plus, on explore ainsi rapidement un domaine de fréquence

donné : une impulsion de radiofréquence de durée θ couvre un domaine de fréquence de l'ordre de $1/\theta$, la fréquence de résonance restant bien déterminée par la fréquence de l'écho.

3. *Variation des fréquences de résonance avec la température.* — Écrivons l'hamiltonien de couplage entre le spin nucléaire $\vec{I}$ et le spin électronique $\vec{S}$ pour un site donné :

$$\mathcal{H} = \hbar A \vec{I} . \vec{S}. \tag{1}$$

Par suite du fort couplage d'échange entre les spins électroniques, chaque spin nucléaire ne « voit » que la valeur moyenne $\langle \vec{S} \rangle$ du vecteur $\vec{S}$, prise sur le sous-réseau correspondant et l'hamiltonien (1) est à remplacer par

$$\mathcal{H}' = \hbar A \vec{I} \langle \vec{S} \rangle. \tag{2}$$

La valeur moyenne de $\vec{S}$ étant proportionnelle à l'aimantation spontanée du sous-réseau considéré, la fréquence de résonance l'est aussi (si l'on suppose la constante de couplage A indépendante de la température). Les fréquences de résonances ont été mesurées entre 1,7 et 400° K (*fig.* 1) et comparées aux aimantations spontanées des sous-réseaux calculées par R. Pauthenet [6]. Nous avons, en outre, calculé la variation de l'aimantation

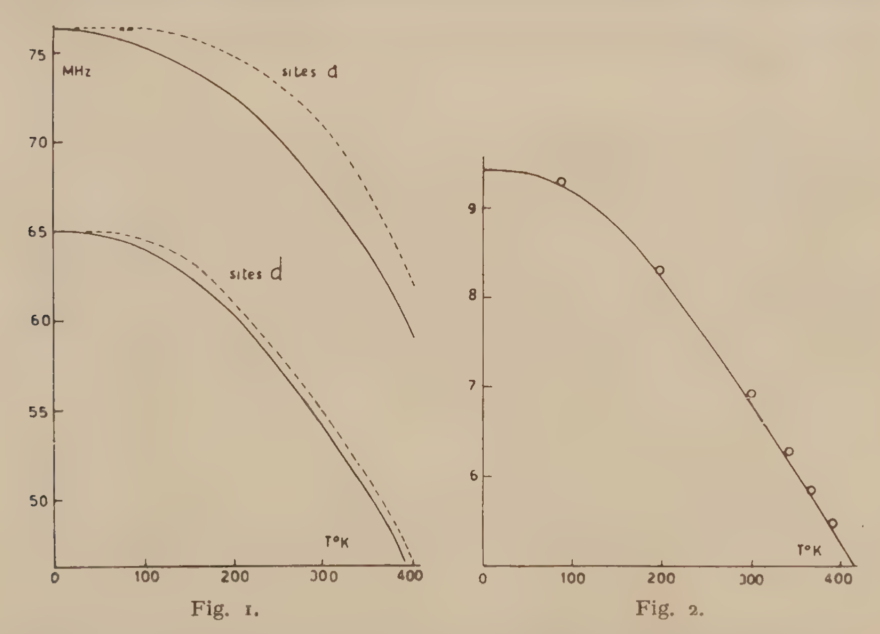


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes en trait plein : fréquences de résonances expérimentales. Courbes en pointillés : fréquences de résonances déduites des calculs de R. Pauthenet.

Fig. 2. — La courbe représente la variation expérimentale de l'aimantation spontanée du grenat. Les points ont été calculés par différence des aimantations des deux sous-réseaux (aimantations obtenues par les mesures de fréquence).

spontanée du grenat en fonction de la température par différence entre les aimantations des deux sous-réseaux données par les fréquences de résonance (*fig.* 2).

4. *Temps de relaxation.* — Les temps de relaxation mesurés sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans le cas du nickel et du fer métalliques, comme le montre le tableau ci-dessous :

		Site *a* grenat.	Site *d* grenat.	Fer.	Nickel.
4°K	T_1 (ms)	12,2	24	29	11
	T_2 (ms)	1,4	3,8	$=T_1$	3,8
77°K	T_1 (ms)	2	2,53	1,8	1,4
	T_2 (μs)	400	900	$=T_1$	300

5. *Largeur de raie.* — La largeur de raie obtenue dans la résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe dans le fer métallique était d'origine inhomogène, la largeur de l'écho dans ce cas était de 15 μs soit environ 100 gauss.

Ce même caractère se retrouve pour le grenat, les largeurs des échos étant, pour les sites *a* et *d*, respectivement 4 et 12 μs correspondant à 250 et 80 gauss.

L'inhomogénéité du champ de résonance dans le grenat ne peut s'expliquer, comme il avait été proposé pour les substances métalliques (8), par des variations du champ magnétique macroscopique à l'intérieur de l'échantillon ; en effet dans cette hypothèse, les inhomogénéités seraient les mêmes pour les deux sites.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) A. M. Portis et A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, 205 S.
(2) C. Robert et J. Winter, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3831.
(3) A. C. Gossard et A. M. Portis, *Phys. Chem. Solids* (sous presse).
(4) C. Robert et J. Winter, *Colloque Ampère*, Pise, 1960 (sous presse).
(5) L. J. Bruner, J. I. Budnick et R. J. Blume, *Phys. Rev.* (sous presse).
(6) R. Pauthenet, *Ann. Phys.*, 3, 1958, p. 424.
(7) I. Solomon, *Voir* Communication précédente.
(8) J. Friedel et P. G. de Gennes, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1283.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Extraction de l'acide pertechnétique par l'alcool isoamylique et la méthylisobutylcétone.* Note (*) de Mlle **Suzanne Tribalat**, présentée par M. Francis Perrin.

L'acide pertechnétique $HTcO_4$, comme l'acide perrhénique, est extractible en milieu acide par certains solvants organiques peu miscibles à l'eau. En milieu acide sulfurique, l'extraction par l'alcool isoamylique peut être quantitative. Dans les mêmes conditions, le molybdène (VI) n'est que peu extrait.

A la suite de travaux concernant l'extraction de l'acide perrhénique par différents solvants [1], nous avons examiné, en 1958, le comportement de l'acide pertechnétique dans les mêmes conditions.

Quelques essais d'extraction par solvants variés avaient été rapportés par Morgan, Sizeland et Willis [2]. Par ailleurs, Faddeeva et Pavlov employèrent la méthyléthylcétone pour séparer quantitativement le technétium (VII) en milieu carbonate alcalin concentré [3]. De très grandes quantités de sels étrangers accompagnent alors le technétium extrait.

Nous avons utilisé deux sources de technétium fournies par le Commissariat à l'Énergie atomique :

1° de l'oxyde molybdique MoO_3 irradié par neutrons contenant ^{99m}Tc de période 6 h;

2° du molybdène métallique irradié par protons contenant ^{97m}Tc de période 90 jours.

Après dissolution et oxydation, le technétium présent était séparé, soit par distillation du technétium (VII) en milieu acide sulfurique concentré [4], soit par extraction du pertechnétate de tétraphénylarsonium par le chloroforme suivie de la récupération des ions TcO_4^- par lavages à l'eau du solvant [5].

Détermination des coefficients d'extraction. — Le coefficient d'extraction F est défini comme le rapport entre les concentrations à l'équilibre du technétium présent respectivement dans le solvant et dans l'eau.

Nous avons étudié la variation de ce coefficient d'extraction en fonction de l'acidité de la phase aqueuse à extraire, laquelle était déterminée après extraction.

Des volumes égaux de phase aqueuse et de solvant étaient agités pendant 30 à 45 mn. Après séparation des phases, le technétium était dosé dans chacune d'elles par mesure de son activité γ au moyen d'un compteur à cristal creux : chaque essai d'extraction portait sur des quantités totales de technétium comprises entre 0,2 et 0,02 μC.

Les courbes de variation de F en fonction de l'acidité de la phase aqueuse sont données sur la figure pour les extractions suivantes :

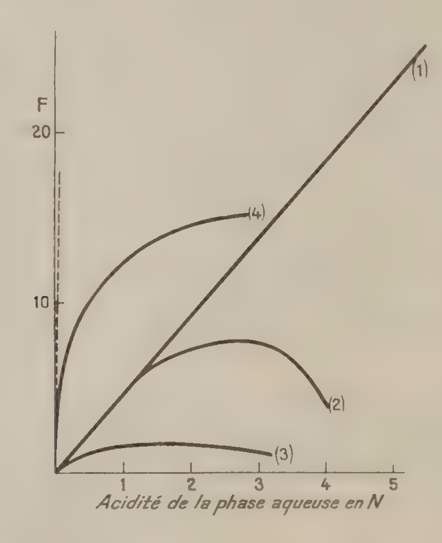
— par l'alcool isoamylique en milieu acide sulfurique (courbe 1);

— par l'alcool isoamylique en milieu acide chlorhydrique (courbe 2);

— par l'alcool isoamylique en milieu acide perchlorique (courbe 3);
— par la méthylisobutylcétone en milieu acide fort (courbe 4).

Nous remarquons que les trois premières courbes sont analogues à celles obtenues dans le cas de l'acide perrhénique : les acides tels que HCl, $HClO_4$, dont l'extraction, quand ils sont purs, tend vers une limite lorsque leur concentration augmente, limitent eux-mêmes l'extraction du technétium (VII) en fonction de l'acidité. Par contre, l'acide sulfurique permet une extraction quantitative et la séparation technétium (VII) — molybdène (VI) [1].

Nous avons vérifié que les valeurs de F obtenues pour les trois premières courbes, étaient les mêmes, qu'on parte d'une solution aqueuse ou d'une solution alcoolique de technétium (VII) séparée par extraction.



Par contre, les résultats concernant la méthylisobutylcétone sont beaucoup moins reproductibles. De plus, nous avons constaté que si une même phase aqueuse était traitée deux fois de suite par le solvant, la valeur trouvée pour F était plus faible à la deuxième extraction. Il semble que le solvant exerce dans ce cas une action réductrice sur le technétium (VII), action favorisée par l'augmentation de l'acidité. Le technétium (VII) est en effet plus facilement réductible que le rhénium (VII) pour lequel cet effet n'a pas été observé.

L'extraction de l'acide pertechnétique par la méthylisobutylcétone est moins importante que ne l'imposerait la loi simple relative à l'équilibre

$$H^+_{aq} + TcO^-_{aq} \rightleftharpoons HTcO_{4_s}.$$

La droite $F = K(H^+)$ est ici la tangente à l'origine de la courbe expérimentale. Cette tangente peut être déterminée approximativement à partir des valeurs de F obtenues en milieu peu acide ($H^+ \sim 5.10^{-3}$ M). Dans ces

conditions, les résultats ne sont plus perturbés : la proportion de technétium non extractible doit être alors trop faible pour modifier sensiblement les valeurs de F, celles-ci étant proches de l'unité dans ce domaine. Nous avons trouvé $K \sim 400$ ($F_{\text{expérimental}} \sim 2$ pour $H^+ = 5.10^{-3}$ M et $I = 1$).

Vitesse d'hydratation de l'oxyde Tc_2O_7 *en milieu acide sulfurique.* — Lorsque nous avons déterminé les valeurs de F à partir de solutions de technétium (VII) préparées par distillation de l'oxyde en milieu sulfurique, nous avons trouvé des valeurs inférieures à celles attendues d'après la courbe (1). Mais les valeurs prévues étaient à nouveau obtenues dans le cas où l'on agitait les extraits alcooliques de technétium (VII) avec une phase aqueuse sulfurique.

D'autre part, l'extraction augmentait avec le vieillissement des solutions sulfuriques de technétium (VII).

Nous avons donc supposé que la vitesse d'hydratation de l'oxyde Tc_2O_7 en acide $HTcO_4$ était lente par suite de la faible concentration de l'oxyde et de la forte teneur des solutions en acide sulfurique. La présence d'oxyde anhydre non extractible entraîne une diminution des coefficients d'extraction.

La mesure de F en fonction du temps permet de suivre la vitesse de l'hydratation : nous avons constaté que, vingt-quatre heures après la distillation, il restait encore 18 % de technétium non extractible.

Nos expériences ont été réalisées avec l'aide de Mlle Beydon dans les laboratoires du Commissariat à l'Énergie atomique.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) S. Tribalat, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 642; S. Tribalat, *C. N. R. S.*, F. P., 1092, 1954, p. 284.

(2) F. Morgan, M. L. Sizeland et H. H. Willis (Harwell), *Atomic Energy Research Establ.* (*Gt. Bret.*), C/M, 96, 1957 et C. A. 52, 1958, p. 2590 *a*.

(3) M. C. Faddeeva, O. H. Pavlov et B. B. Bakunina, *J. Neorg. Khim.*, 3, 1958, p. 165.

(4) D. L. Lincoln et W. H. Sullivan, N.N.E.S., P.P.R., *The Fission Products*, Book II, p. 778 et L. E. Glendenin, Book III, p. 1936-1951, et depuis notre travail : G. E. Boyd, Q. V. Larson et E. E. Motta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 809.

(5) S. Tribalat et J. Beydon, *Anal. Chim. Acta*, 8, 1953, p. 22.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation d'une résine échangeuse d'anions pour la séparation d'un mélange d'acides; application à un mélange d'acides carboxyliques.* Note (*) de Mlle **Françoise Lesquibe**, présentée par M. Georges Champetier.

En vue de recherches sur l'oxydation du glucose par les oxydes d'azote, étude d'une méthode générale d'analyse permettant, en particulier, de séparer les acides carboxyliques sans chauffage ni autre cause de détérioration, en fonction de leurs constantes d'ionisation.

On a indiqué dans une Note précédente deux méthodes permettant de tracer des courbes liant les rétentions de divers acides par une résine aux concentrations de leurs solutions et l'on a appliqué ces résultats à l'étude des déplacements d'équilibre faisant intervenir un ou deux acides.

Ce changement d'équilibre dans le cas de deux acides se ramène au changement dans le cas d'un seul et de proche en proche, il en est de même dans le cas de n acides. Par conséquent, si l'on chasse par un acide plus fort un mélange d'acides fixé sur une résine non saturée, il commence par sortir de l'eau; les divers acides sortent ensuite dans l'ordre des constantes d'ionisation croissantes en présentant des paliers d'équilibre caractérisés, chacun, par des éluats de même concentration, de même pH et de même constante d'ionisation K. La concentration de l'acide élué ne dépend que de celle de l'acide qui le déplace et sa valeur découle de la position du point d'intersection de la droite d'équivalence avec la courbe de rétention de l'acide déplacé.

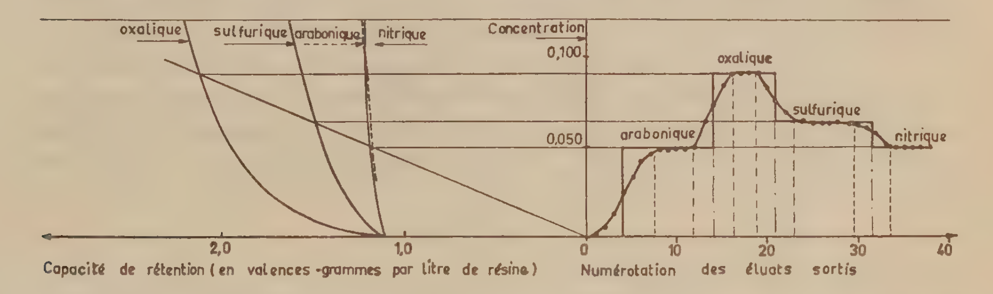
Les courbes théoriques de sortie d'éluats ont donc l'allure de marches d'escalier à angle droit, chacun des paliers délimitant un acide pur, ou un mélange d'acides de même K. Pratiquement, entre deux paliers successifs, existe une zone de mélange, due à des cheminements favorisés de longueur limitée, ce qui explique la fixité approximative du nombre 4 ± 1 des éluats des zones de mélange.

Ce nombre peut être plus élevé pour la première zone, entre l'eau et le premier palier (action des sels). Le mélange est progressif et l'on démontre qu'on peut connaître la répartition quantitative des acides du mélange entre les constituants des paliers limitrophes, en prolongeant les deux paliers jusqu'à la médiatrice de la zone de mélange (*fig.*). On reconstitue ainsi la courbe théorique en marches d'escalier. L'aire de chaque rectangle, limitée par un palier reconstitué, donne les valences-grammes d'acides contenues dans ce palier. Cette aire se mesure par le produit $q = na$: n est le nombre d'éluats compris dans le palier et a, la concentration en valences-grammes de ses éluats. L'existence des zones de mélange diminue le rendement d'extraction en acides purs : l'augmentation de ce rendement peut s'obtenir, soit par réduction de la concentration de l'acide

pousseur, ce qui augmente le nombre des éluats de chaque palier sans augmenter le nombre des éluats de mélange, soit par recyclage des éluats de mélange.

Si le mélange d'acides est poussé par un acide de force intermédiaire, ce dernier ne déplace pas les acides de force supérieure.

Si le mélange d'acides ne contient que des acides faibles de $K < 10^{-3.5}$, il n'est plus possible de distinguer les acides sortis par leurs paliers de concentrations, tous identiques. On le pourrait encore par leurs paliers de pH qui restent différents. Afin d'éviter la considération tantôt de paliers de concentration a, tantôt de paliers de pH, il a été trouvé préférable d'envisager des paliers de constante d'ionisation K : les trois paramètres a, pH, K sont liés par une relation du troisième degré. Dans les limites compatibles avec sa réduction au deuxième degré, il a été dressé un abaque qui donne une constante apparente K par lecture directe en fonction de la concentration et du pH des éluats de sortie. Si l'on veut



obtenir le pK thermodynamique, on le mesure par titrage électrométrique en tenant compte des coefficients d'activité. Les valeurs approchées fournies par l'abaque sont néanmoins très utiles pour la comparaison rapide des solutions acides des différents paliers.

Lorsque le mélange d'acides initial *renferme des lactones*, la plupart d'entre elles ne se distinguent en rien de leurs acides d'origine et les fonctions acides estérifiées entrent en ligne de compte pour l'application de la règle des équivalences. Quelques autres lactones relativement rares, par exemple celles de l'acide lactique, agissent comme des acides indépendants, de forces différentes de celles des acides d'origine, ce qui permet éventuellement de les séparer par filtration sur résine.

Comment se comporte une solution de sels entrée dans la résine ? L'expérience a montré que la résine retient tous les acides de ces sels dans la limite approximative du tiers de sa capacité de rétention. Au-delà, les éluats de sortie renferment un mélange décroissant de bases et croissant de sels : la présence du cation freine le dépôt des anions, et par suite de l'avancement progressif de la solution, la rétention sur une tranche commence avant que la tranche précédente soit saturée. Les cations libérés commencent un travail de régénération de la résine qui accentue

encore ce phénomène. Un phénomène analogue se produit quand on introduit une solution d'acide dans une résine qui vient d'être régénérée et qui, malgré un lavage énergique, contient encore des traces de soude; cela explique le grand nombre d'éluats trouvés dans la zone de mélange | eau-acide |.

Tous ces points ayant été précisés, il a été possible de mettre au point une méthode générale de séparation des acides sans chauffage, ni autre cause de détérioration. Cette méthode consiste à prendre le mélange d'acides, à l'introduire dans un volume de résine tel que la saturation ne soit pas atteinte. On le déplace ensuite par un acide très fort à concentration constante. On recueille les éluats et l'on mesure pour chacun d'eux les concentrations, les pH, les déviations polarimétriques, les pourcentages de lactones et de réducteurs. On calcule les constantes d'ionisation, puis on construit une série de courbes dont les abscisses communes sont les numéros d'ordre de sortie des éluats et les ordonnées, les différentes valeurs mesurées précédemment. La lecture de ces courbes superposées permet de voir si chaque palier contient un seul acide ou plusieurs de forces voisines. De ces courbes, on déduit également les proportions, dans le mélange initial, des divers acides identifiés par des méthodes physiques ou chimiques. C'est ainsi que nous avons opéré pour séparer et identifier les acides carboxyliques qui se forment au cours de l'oxydation du glucose par l'acide nitrique.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Électroosmose en milieu hydrocarbure.*

Note de M. **Jean Briant**, présentée par M. Paul Pascal.

Des mesures d'électroosmose réalisées avec des cellules en U à membrane de verre fritté, de dimensions de pores différentes, montrent que les hauteurs de dénivellation atteintes à l'équilibre n'obéissent pas à la loi classique qui veut que le débit d'électroosmose dans un capillaire soit inversement proportionnel au carré du rayon.

Les solutions de certains organosels (phénates, sulfonates de métaux alcalino-terreux, etc.) en milieu hydrocarbure présentent des phénomènes électrocinétiques analogues à ceux connus en milieu aqueux.

Dans une précédente Note [1] nous avions décrit un appareillage permettant de mettre en évidence l'électrophorèse de particules en suspension dans ce milieu. Dans une thèse, présentée au Conservatoire national des Arts et Métiers [2], Mme Batique a décrit et étudié des phénomènes d'électroosmose obtenus avec ces solutions.

L'appareillage utilisé par Mme Batique et que nous avons repris est une cellule en U ayant à sa base un diaphragme de verre fritté et, de part et d'autre de celui-ci, deux électrodes (*fig.* 1).

Tableau I.

C sel d'aluminium % en poids.	0,004.	0,012.	0,019.	0,04.	0,134.	0,21.	0,33.	0,58.	0,8	1,15	3,71.	11,4.	40.
h_1 (mm)...	4,9	6,6	13	15,7	16,5	17,7	18,5	10,6	11,1	11,5	13,3	14,6	10,8
h_2 (mm)...	10,8	16,4	49,1	74,6	109	127	138	87	92	101	126	153	152
$\frac{h_2}{h_1}$........	2,2	2,5	3,8	4,7	6,6	7,2	7,5	8,2	8,3	8,8	9,5	10,5	14

Lorsqu'on crée un champ électrique entre ces électrodes il se produit une dénivellation qui est proportionnelle au champ tant que celui-ci reste dans des valeurs moyennes (entre 100 et 2 000 V/cm).

Les théories classiques de l'électroosmose basées sur l'hypothèse d'une double couche électrique à la paroi [3] admettent, d'autre part, que la vitesse d'électroosmose et la dénivellation qui lui est proportionnelle sont inversement proportionnelles au carré du rayon des capillaires. (Habituellement on assimile les membranes à un faisceau de capillaires parallèles.)

Nous avons comparé les hauteurs de dénivellation obtenues avec différentes solutions dans des cellules où la membrane de verre fritté avait des pores de dimension différente.

Cellule (1), membrane de verre fritté « pyrex » n° 3.

Cellule (2), membrane de verre fritté « pyrex » n° 4.

La tension entre électrodes était de 1000 V.

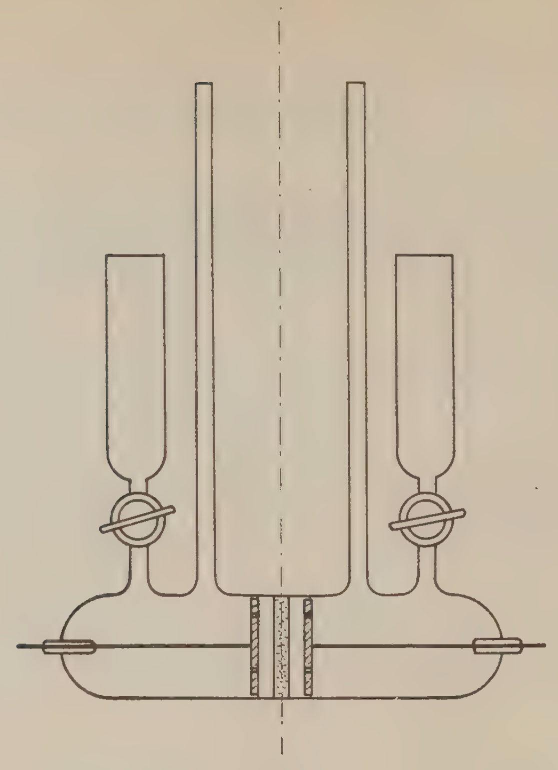


Fig. 1.

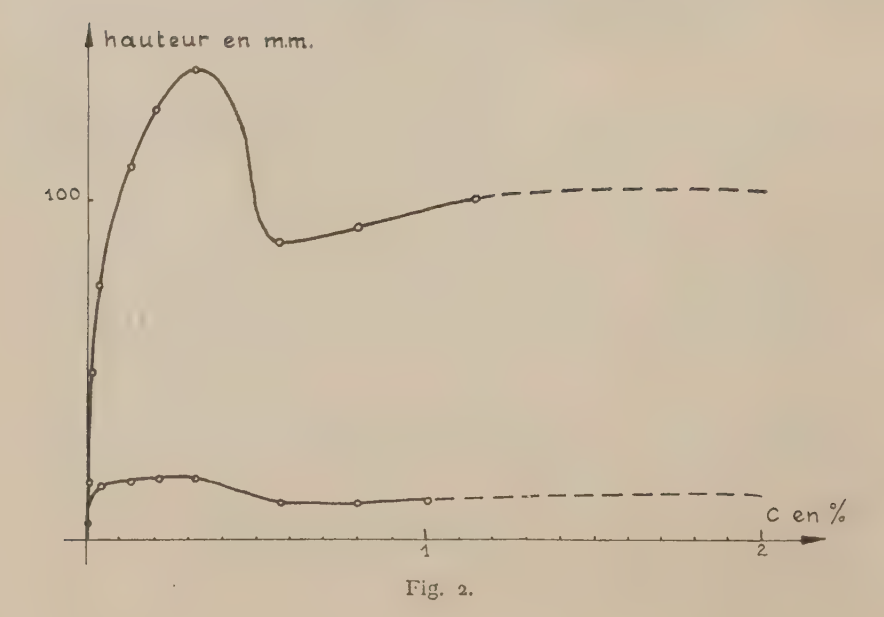


Fig. 2.

Nous avons résumé dans le tableau I les résultats obtenus avec des solutions de dioctylsulfosuccinate d'aluminium dans du pétrole lampant à 37°. Ces résultats sont représentés sur les figures 2 et 3.

De ces résultats, il ressort qu'alors que les hauteurs d'équilibre h_1 et h_2 en fonction de la concentration suivent des courbes classiques analogues à celles trouvées par Mme Batique, le rapport h_2/h_1 va en augmentant à mesure que la concentration augmente.

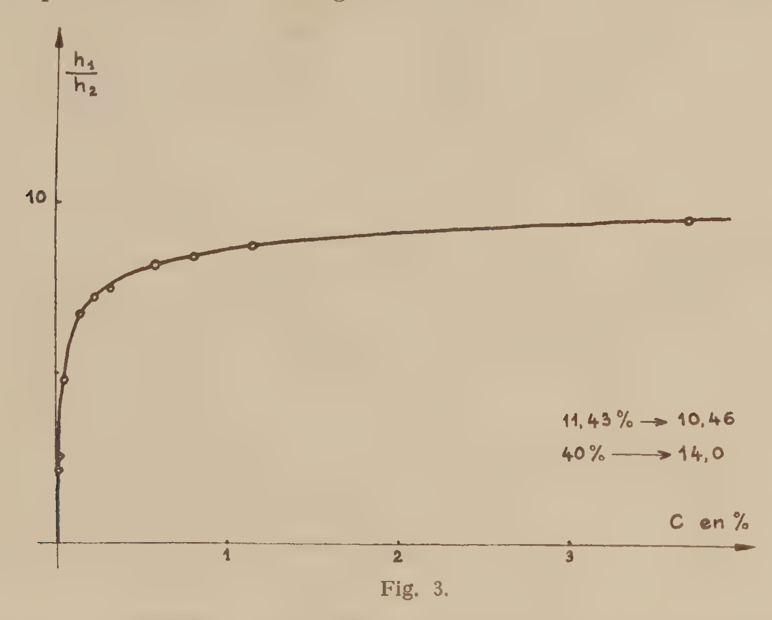


Fig. 3.

La loi de proportionnalité de h_1 et h_2 au carré du rayon des capillaires n'est donc pas suivie.

L'explication de ce phénomène est due, pensons-nous, au fait que les théories classiques sont basées sur l'hypothèse que la double couche électrique causant l'électroosmose, a une épaisseur négligeable par rapport au rayon des capillaires et que ce ne doit pas être le cas ici. Nous reviendrons sur ce point dans une prochaine publication et nous essaierons de relier ces résultats à l'épaisseur de la double couche.

(1) J. Briant, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3634.
(2) Mme G. Batique, *Thèse* présentée au C. N. A. M., mai 1960.
(3) G. Quincke, *Ann. Phys. Chem.*, 113, 1861, p. 513.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

PHOTOCHIMIE. — *Action de la lumière ultraviolette sur les hydrocarbures polybenzénique adsorbés. Anthracène, naphtalène.* Note (*) de MM. **Emmanuel Voyatzakis**, **Demétre Jannakoudakis**, **Thomas Dorfmüller**, **Constantin Sipitanos** et **Georges Stalidis**, présentée par M. Paul Pascal.

Les résultats de l'action photochimique de la lumière ultraviolette sur l'anthracène à l'état absorbé ont été donnés dans deux Notes précédentes [1], [2]. Les adsorbants utilisés étaient soit un oxyde d'aluminium actif, soit des mélanges d'alumine et de silice.

On a étendu l'étude de l'action de la lumière ultraviolette en utilisant la même technique sur le naphtalène et complété l'étude de l'action sur l'anthracène.

Milieux adsorbants utilisés. — A. Oxydes d'aluminium purs. — *Substance adsorbée.* — 1. *Anthracène :*

Tableau 1.

Oxyde d'aluminium employé (*).	Produits obtenus après illumination.
	En plus de l'anthraquinone produite dans tous les cas on obtient :
a. Basique	Quinizarine avec une petite quantité d'alizarine
b. Préparation de Wislicenus	Chrysazine et quinizarine
c. Neutre	Alizarine
d. Préparation de Brockmann	Alizarine
e. Acide	Alizarine avec une petite quantité de chrysazine

(*) Les différents oxydes employés proviennent de la maison Merck Darmstadt.

Oxydes traités : *a. Avec l'acide fluorhydrique.* — Si aux oxydes ci-dessus on ajoute deux ou trois gouttes d'une solution d'acide fluorhydrique 1 : 1 000 et 1 : 10 000, le produit résultant de l'action photochimique de la lumière ultraviolette est toujours l'alizarine. Il faut signaler que dans les cas mentionnés de l'alizarine seule, on observe toujours des traces des autres produits.

b. Avec la soude caustique. — Dans ce cas, on mouille les oxydes avec une solution de soude, la quantité de soude étant égale au 1/1 000e du poids de la substance. On sèche, on adsorbe l'anthracène suivant la technique déjà décrite et l'on expose à l'action de la lumière solaire, l'action de celle-ci donne les mêmes produits et dans un délai plus court dans nos conditions opératoires.

Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU II.

Oxyde d'aluminium employé (traitement à la soude).	Produits obtenus après illumination.
	En plus de l'anthraquinone produite dans tous les cas on a identifié de la
a. Basique	Quinizarine et des traces d'alizarine
b. Préparation de Wislicenus	Chrysanine et quinizarine avec des traces d'alizarine
c. Neutre	Quinizarine et traces d'alizarine
d. Préparation de Brockmann	Quinizarine et traces d'alizarine
e. Acide	Quinizarine, traces d'alizarine et de chrysazine

On remarque une production nette de quinizarine.

2. *Naphtalène.* — En utilisant le naphtalène adsorbé sur l'oxyde d'aluminium Brockmann, on obtient comme produit de l'action photochimique de la lumière la naphtoquinone-1.2.

B. OXYDE DE ZINC. — En utilisant la même manière opératoire comme dans le cas des oxydes d'aluminium on adsorbe l'anthracène sur l'oxyde de zinc.

Le produit de l'action photochimique a été toujours l'anthraquinone. On ne remarque pas une action différente après traitement par l'acide fluorhydrique ou la soude caustique.

Identification des produits. — Les produits de ces réactions photochimiques ont été identifiés de plusieurs manières :

a. Par chromatographie sur papier et comparaison des chromatogrammes des substances pures. La coloration des spots dans le cas de l'anthracène a été obtenue avec une solution de soude et en observant sous la lumière ultraviolette.

b. Par leurs spectres d'absorption de leurs solutions dans divers solvants.

c. Par les spectres de réflexion de leurs laques comparés aux spectres de réflexion des mêmes laques formées dues aux produits purs.

d. Par leur point de fusion.

La présence de la naphtoquinone est en outre confirmée par la coloration verte que donne cette combinaison avec l'acide sulfurique concentré.

Ainsi le mode de préparation et de traitement des oxydes soumis à l'action de la lumière joue un rôle prépondérant.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) E. VOYATZAKIS, D. JANNAKOUDAKIS, TH. DORFMÜLLER et C. SIPITANOS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1756.

(2) E. VOYATZAKIS, D. JANNAKOUDAKIS, TH. DORFMÜLLER et C. SIPITANOS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 112.

(*Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Thessalonique.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Aspect micrographique d'un alliage magnésium-zirconium chauffé dans l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Pierre Lelong, Jean Dosdat, Jacques Boghen** et **Jean Hérenguel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des examens au microscope électronique ont permis de préciser la forme, la répartition et les propriétés métallurgiques de l'hydrure de zirconium précipité par chauffage dans l'hydrogène d'un alliage Mg-Zr. L'hydrure se sépare en plaquettes, de symétrie de croissance hexagonale, identiques à celles produites par précipitation dans le zirconium faiblement hydrogéné.

On sait que l'absorption d'hydrogène par les alliages Mg-Zr peut conduire à une augmentation de leur résistance mécanique ([1]) et à une stabilisation de la grosseur du grain, plus efficace que par la seule addition de zirconium ([2]), ([3]).

Des modifications d'aspect micrographique avaient permis de conclure à la séparation d'un hydrure de zirconium trop fin pour que celui-ci puisse être mis en évidence au microscope photonique. Nous avons repris, avec le microscope électronique, l'examen d'un alliage à 0,6 % de zirconium, chauffé à saturation dans l'hydrogène à différentes températures pendant des temps variables. Deux méthodes ont été pratiquées :

1° Réplique des surfaces polies électrolytiquement ou chimiquement, emportant fréquemment un certain nombre de phases séparées ([4]), ([5]) qui sont alors examinées en réalité;

2° Amincissement chimique dans HNO_3 alcoolique à 2 % en volume, puis nettoyage dans HCl alcoolique à la même concentration.

L'hydrure de zirconium se sépare de la solution solide Mg en plaquettes de symétrie de croissance hexagonale : prismes hexagonaux réguliers plats ou de forme dérivée de l'hexagone régulier par croissance privilégiée suivant certains axes, ou par troncature (*fig.* 1 et 2). Les plaquettes régulières et de grande dimension comportent souvent un trou central qui résulte du mode de croissance : le contour externe est formé en premier lieu et se remplit progressivement vers l'intérieur.

Des plaquettes identiques peuvent être rencontrées dans le zirconium faiblement chargé en hydrogène (par exemple après refroidissement lent depuis 550° C) pour lequel l'hydrure a été identifié par E. A. Gulbransen et K. F. Andrew ([6]) d'une part, et D. Whitwham ([7]) d'autre part.

Dans l'alliage à base de magnésium, on observe des localisations préférentielles de précipitation d'hydrure, identiques à celles qu'on peut observer pour les précipitations traditionnelles de solutions solides sursaturées, c'est-à-dire (*fig.* 3) :

1° zones plus riches en zirconium;

2° joints de grains et joints de polygonisation dans les zones suffisamment riches, avec un liséré appauvri de part et d'autre.

Le nombre, la dimension moyenne et le motif de répartition des précipités dépendent, pour un titre et une texture initiale donnés, de la tempé-

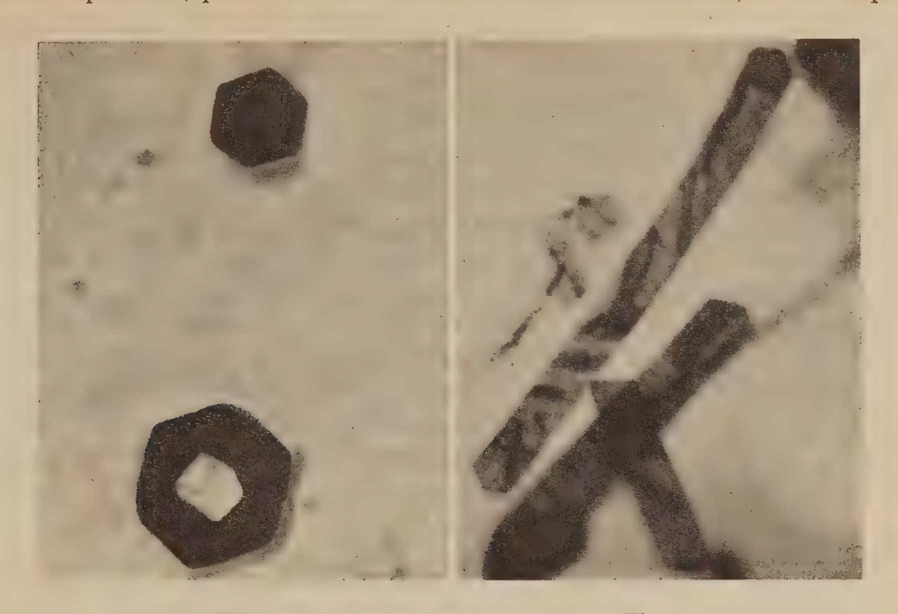


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Mg-Zr à 0,6 % chauffé 100 h dans l'hydrogène à 600° C. Plaquettes emportées sur une réplique. (G × 45 000.)

Fig. 2. — Plaquettes de différentes formes. Échantillon de la figure 1. Spécimen aminci. (G × 55 000.)

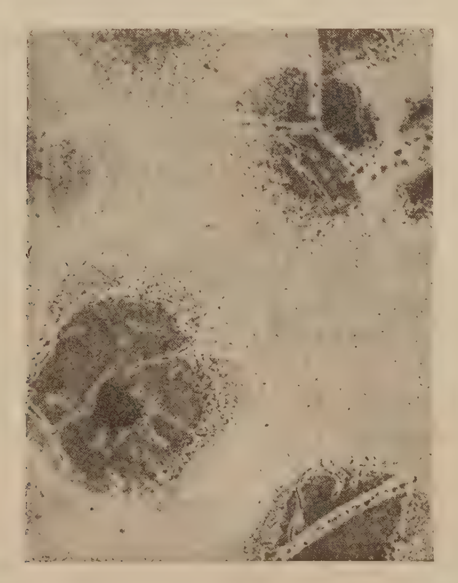


Fig. 3. — Mg-Zr à 0,6 % chauffé 10 h dans l'hydrogène à 600° C. Micrographie photonique. (G × 700.)

rature et de la durée du séjour sous hydrogène. La température, pour des durées allant jusqu'à 100 h environ, est le facteur déterminant : par exemple, la dimension moyenne des plaquettes est environ 5 à 10 fois plus grande pour un chauffage de 20 h à 600° C que pour un chauffage d'une même durée à 450° C.

La prolongation du chauffage de l'alliage saturé en hydrogène conduit à une coalescence, mais celle-ci est *beaucoup plus lente* que pour des phases simplement précipitées par la décomposition des solutions solides. Il en résulte que la structure micrographique hydrogénée est particulièrement stable, la désorption d'hydrogène n'étant apparue dans aucune de nos expériences.

Nous avons pu observer que le durcissement par hydruration interne était obtenu avec les particules d'hydrure les plus fines. Leur coalescence abaisse la dureté, alors que le blocage du grain est conservé. Une coalescence suffisante pour libérer le grain n'a pas pu être observée, pour l'alliage à 0,6 % de zirconium et par chauffage jusqu'à 550° C pendant des temps très prolongés.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) F. Sauerwald, Brevet américain n° 2.212.130 du 20 août 1940.
(2) J. Hérenguel, J. Boghen et P. Lelong, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2272.
(3) J. Hérenguel et J. Boghen, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 56, (4), 1959, p. 371-378.
(4) E. Smith et J. Nutting, *Brit. J. Appl. Phys.*, 7, (6), 1956, p. 214-217.
(5) G. Henry, J. Plateau et J. Philibert, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2753.
(6) E. A. Gulbransen et K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 474.
(7) D. Whitwham, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 57, (1), 1960, p. 2-15.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les modifications de structure observées par microscopie électronique au cours du recuit du fer fortement écroui.* Note (*) de MM. **Christian Messager** et **Paul Morgand**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen au microscope électronique en transmission de feuilles métalliques minces nous a permis l'étude des modifications structurales intervenant au cours du recuit de l'aluminium fortement écroui [1]. Nous avons pu, à l'aide de cette technique, effectuer une étude similaire sur des fers de différentes puretés.

On a étudié d'une part des échantillons de fer « Armco » et d'autre part des échantillons de fer purifié par la méthode de la zone fondue [2], dont la concentration totale en impuretés est d'environ 80.10^{-6} [3]. Nous avons écroui nos éprouvettes par un laminage qui correspond à un taux de réduction $(e_0 - e)/e_0 = 96{,}5\ \%$; l'épaisseur finale étant de 35 μ.

Ces échantillons sont soumis à des recuits isochrones de 2 h avant de subir l'amincissement électrolytique qui permet leur observation directe dans le microscope électronique.

Après écrouissage, le métal présente une structure formée de petits blocs contenant peu de dislocations et séparés par des zones de forte déformation contenant la majeure partie des dislocations introduites par écrouissage (*fig.* 1 et 2).

L'épaisseur des parois entre blocs est très inégale, au sein d'un même échantillon. Mais elle est particulièrement importante dans le cas du fer « Armco » (*fig.* 2).

L'étude des diagrammes de microdiffraction montre que la désorientation entre blocs est de l'ordre de 2 à 3°; elle ne semble pas dépendre de l'épaisseur des limites entre blocs.

L'examen d'échantillons de fer « Armco » recuits à des températures croissantes ne révèle aucune évolution sensible de la structure avant 400° C. A cette température, certaines plages de l'échantillon commencent à se perfectionner, les nuages de dislocations séparant les blocs d'écrouissage semblent se contracter et les limites entre blocs deviennent plus fines et plus rectilignes (*fig.* 3).

L'examen en microdiffraction montre que la désorientation entre les blocs reste du même ordre de grandeur qu'à l'état écroui.

Cette évolution se poursuit jusqu'au voisinage de la température de recristallisation. A cette température, la taille de la plupart des blocs augmente, mais certains atteignent rapidement des dimensions très supérieures à la moyenne. Leur croissance aux dépens des blocs de petite taille qui les entourent constitue la recristallisation proprement dite.

L'examen des échantillons de fer de zone fondue ne révèle aucune

modification sensible de la structure écrouie avant recristallisation; le développement des germes a lieu au sein de la matrice écrouie.

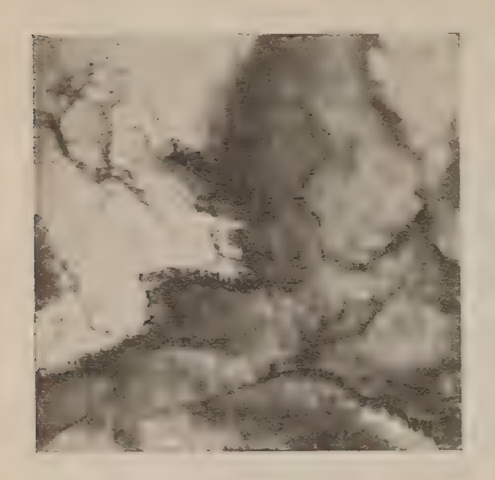


Fig. 1.

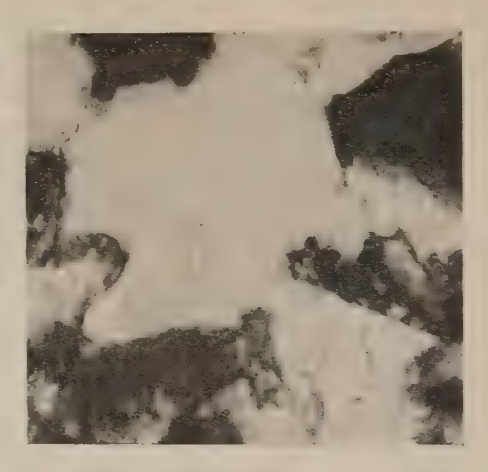


Fig. 2.

Fig. 1. — Fer de zone fondue écroui de 96,5 % par laminage. (G × 26 000.)
Fig. 2. — Fer « Armco » écroui de 96,5 % par laminage. (G × 26 000.)



Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Fer « Armco » écroui de 96,5 % par laminage recuit 2 h à 450° C. (G × 26 000.)
Fig. 4. — Fer de zone fondue écroui de 96,5 % par laminage recuit 2 h à 300° C. (G × 26 000.)

La micrographie de la figure 4 montre un aspect du métal de zone fondue après un recuit de 2 h à 300° C. On remarque un germe en développement parmi les blocs d'écrouissage n'ayant subi aucun perfectionnement et contenant encore de nombreuses dislocations.

En conclusion, nous avons montré que la structure du fer fortement écroui est constituée, comme celle de l'aluminium très déformé, par des petits blocs d'autant mieux individualisés que le métal est plus pur. La structure écrouie du fer « Armco » est susceptible de se perfectionner par recuit à une température inférieure à la température de recristallisation. La recristallisation du fer de zone fondue, par contre, a lieu directement au sein d'une matrice écrouie.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

[1] C. Messager et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1658.

[2] J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

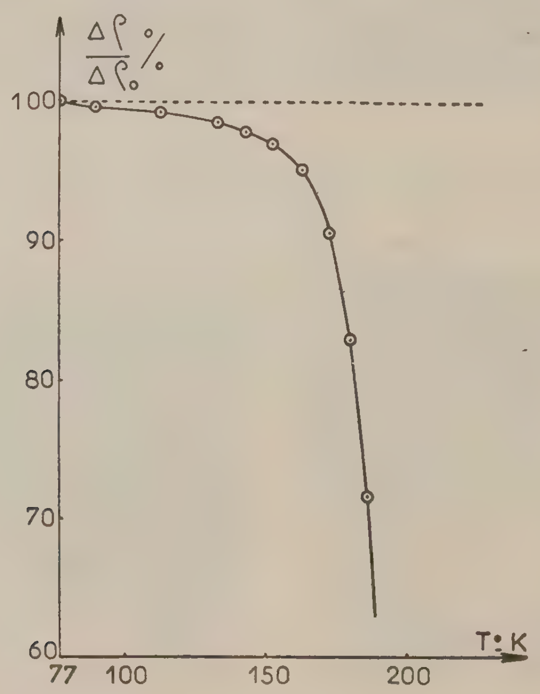
[3] J. Gaittet, *Thèse*, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Existence, dans l'aluminium fortement écroui, d'un nouveau stade de variation de la résistivité électrique entre* 80 *et* 150° K. Note (*) de Mlle **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avions précédemment montré que, dans l'aluminium fortement écroui à basse température, les mesures de résistivité électrique permettent de mettre en évidence l'élimination de lacunes dans le premier stade du recuit à 195° K (¹).

Par des recuits effectués à des températures comprises entre 77° K (ébullition de l'azote liquide) et 195° K (sublimation de l'anhydride carbo-



Variation, en fonction de la température de recuit, de l'excès de résistivité électrique s'éliminant aux basses températures (recuits successifs d'une durée de 1 h).

nique), nous avons pu déceler une évolution de résistivité précédant celle qui est due à la disparition des lacunes. Des échantillons d'aluminium de titre 99,99 %, contenant 100.10^{-6} d'impuretés dosées, ont été laminés dans l'azote liquide à un taux de réduction de 97,7 % puis ont subi des recuits isochrones d'une durée de 1 h à des températures croissantes. La figure 1 représente, en fonction de la température, l'élimination de l'excès

de résistivité introduit par écrouissage, correspondant au premier stade du recuit. On voit que la chute brutale due à l'élimination des lacunes est précédée d'une diminution progressive de la résistivité au cours des recuits à température croissante. Dans cette région (77 à 163° K) l'étude de recuits isothermes montre que la cinétique ne correspond pas à celle qui régit la migration des lacunes vers les dislocations ([2]). Des essais effectués sur l'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » semblent indiquer que cette cinétique est peu influencée par la présence de petites quantités d'impuretés (10.10^{-6} à 100.10^{-6}).

Pour tenter de préciser si cette variation de résistivité correspond à la migration des lacunes vers des pièges autres que les dislocations, ou bien s'il s'agit d'un processus différent, nous avons déterminé l'énergie d'activation qui lui correspond, par comparaison de courbes de recuits isochrones et isothermes ([3]). On trouve ainsi qu'il n'y a pas une valeur unique de l'énergie d'activation, mais que celle-ci croît en fonction du taux d'élimination de la résistivité, depuis une valeur inférieure à 5 000 cal/at-g pour atteindre l'énergie d'activation de migration des lacunes (13 500 cal/at-g). Elle garde ensuite cette valeur, pour des taux d'élimination de la résistivité supérieurs à 10 %.

Nous avons donc montré que l'élimination des lacunes dans l'aluminium écroui est précédée d'un processus différent. Celui-ci se traduit par une diminution de résistivité électrique qui représente 5 à 10 % de l'excès de résistivité s'éliminant aux basses températures. On peut penser que cette évolution se produit partiellement au cours de l'écrouissage puisqu'on observe une variation appréciable de résistivité après recuit à une température supérieure de 13° K seulement à la température de laminage. Nous nous proposons de réaliser celui-ci à une température encore plus basse, dans l'hydrogène liquide.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

([1]) O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2355.

([2]) M. Wintenberger, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2800.

([3]) C. J. Meechan et Z. A. Brinkman, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1193.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Stabilité comparée des joints de grains et des sous-joints du fer de zone fondue soumis à des cyclages thermiques.* Note (*) de Mlle **Simone Besnard** et M. **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des travaux antérieurs ont montré la stabilité de la structure polygonisée vis-à-vis des sollicitations thermiques [1]. Ainsi, du fer de « zone fondue » faiblement écroui, polygonisé par recuit à 200° C et des chauffages prolongés à température élevée, 850° C par exemple, n'éliminent pas la sous-structure. Par ailleurs, les limites intergranulaires ne se déplacent pratiquement pas au cours de ce mode de recuit. On n'observe jamais la recristallisation du métal polygonisé.

La structure polygonisée est également stable vis-à-vis des sollicitations mécaniques à température ordinaire. Ainsi, Montuelle a comparé

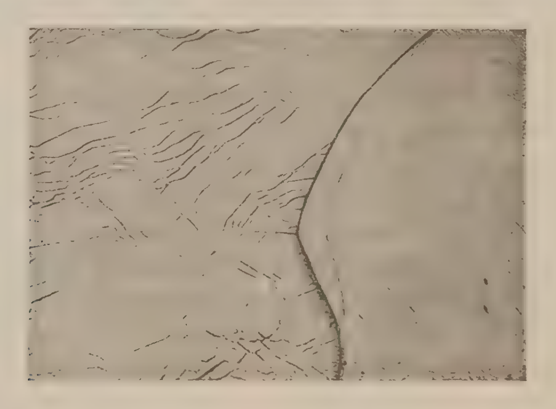


Fig. 1. — Fer de zone fondue polygonisé soumis à deux cyclages thermiques. Aspect d'une plage observée immédiatement après le traitement thermique. (G × 100.)

le comportement des structures polygonisées et recristallisées du fer Armco vis-à-vis d'un écrouissage par allongement suivi d'un recuit [2]. L'écrouissage nécessaire pour produire la recristallisation de la zone polygonisée est supérieur à celui qu'il faut fournir à la zone initialement recristallisée.

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du fer de zone fondue soumis à une sollicitation mécanique à chaud, donc dans des conditions telles que les dislocations soient mobiles. La méthode de cyclages thermiques déjà utilisée par Wyon et Lacombe [3], puis par Lesbats et Montuelle [4] sur l'aluminium, permet de réaliser ces conditions.

Un cycle thermique comprend la mise rapide de l'échantillon à 850° C, le maintien à cette température pendant 30 mn, puis le retour brusque à la température ordinaire et le maintien 30 mn à cette température. Les



Fig. 2. — Fer de zone fondue polygonisé soumis à 16 cyclages thermiques. Même plage que sur la figure 1 observée après polissage électrolytique et attaque au picral. (G × 100.)

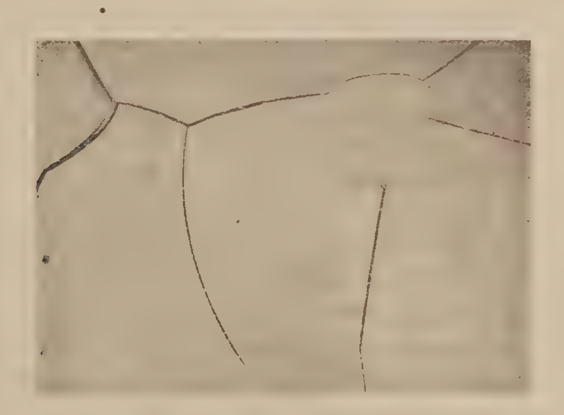


Fig. 3. — Fer de zone fondue recristallisé soumis à deux cyclages thermiques et observé immédiatement après le traitement thermique. (G × 200.)

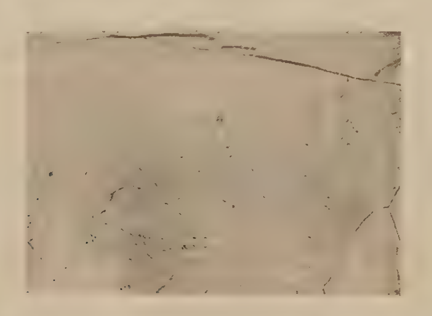


Fig. 4. — Fer de zone fondue recristallisé soumis à 16 cyclages thermiques, observé après polissage électrolytique et attaque au picral. On remarque l'existence d'une sous-structure. (G × 100.)

éprouvettes sont initialement polies électrolytiquement et attaquées au picral. L'influence des cyclages thermiques est suivie par examen au microscope optique.

Considérons tout d'abord les résultats relatifs aux éprouvettes polygonisées. Après deux cycles l'attaque thermique qui s'est produite au cours du recuit sous vide permet d'observer un déplacement des joints alors que la sous-structure semble ne pas avoir évolué (*fig.* 1). Après 14 nouveaux cycles les joints se sont déplacés d'une quantité plus faible que pendant les deux premiers. L'attaque thermique ne révèle pas de déplacement des sous-joints. Cependant, si l'on fait un polissage électrolytique et une nouvelle attaque au picral, on constate un léger déplacement des sous-joints. Les sous-grains ont conservé une même dimension moyenne (*fig.* 2). Après 32 cycles l'aspect micrographique est inchangé.

Le même essai effectué sur du fer de zone fondue non polygonisé montre qu'après 2 cycles le déplacement des joints est plus important que dans le fer polygonisé (*fig.* 3). Après 16 cycles une sous-structure apparaît (*fig.* 4) qui a gagné tous les grains après 32 cycles. A ce stade elle semble avoir atteint son état final d'énergie minimale, car des cycles ultérieurs n'apportent plus de modification nouvelle à la topographie des sous-joints. Donc le déplacement des joints de grains par cyclage thermique est plus important dans le fer non polygonisé que dans le fer polygonisé. La sous-structure ne tend pas à disparaître, elle est au contraire créée dans un fer recristallisé.

Le même essai effectué sur du fer électrolytique a montré un déplacement très faible des joints de grains : leur mobilité est donc plus grande dans un métal plus pur. D'autre part, la sous-structure n'apparaît pas dans le fer électrolytique recristallisé soumis à 35 cycles. Ceci est en bon accord avec les résultats que nous avions obtenus précédemment [4] sur la température d'apparition de la polygonisation, selon lesquels le fer a une aptitude d'autant plus grande à la polygonisation qu'il est plus pur.

Ces expériences montrent donc que les sollicitations mécaniques à chaud ne permettent pas de faire disparaître l'état polygonisé du fer. De plus, elles mettent en évidence une propriété nouvelle du fer de zone fondue recristallisé : son aptitude à la polygonisation par cyclage thermique.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) J. Talbot, *Colloque des Métaux purs*, Publ. C. N. R. S., p. 161, 1960.
(2) J. Montuelle, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 411.
(3) G. Wyon, J. M. Marchin et P. Lacombe, *Rev. Met.*, novembre 1959, 549.
(4) P. Lesbats et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4154.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLURGIE. — *Purification de l'uranium par fusion de zone verticale réalisée par bombardement électronique.* Note (*) de MM. **Jacques Pascal** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Francis Perrin.

La purification par fusion de zone préconisée par Pfann (1) a été appliquée avec succès à divers métaux [Al (2), Fe (3), Zr (4), Cu (5) Mo et W (6)]. Le rôle essentiel de la pureté en métallurgie nucléaire a conduit Antill (7), puis G. Chaudron et ses collaborateurs (8) à appliquer cette méthode à l'uranium. Ces auteurs ont utilisé la fusion, soit verticale en creuset de BeO, soit horizontale en creuset de UO_2, réfractaires minimisant la contamination du métal.

Pour éviter cette contamination, nous avons utilisé la technique de la zone flottante (9) qui consiste à fondre localement un barreau vertical sur une longueur telle qu'il n'y ait pas rupture de la veine liquide. La longueur et la stabilité de cette zone sont fixées par la valeur du rapport (tension superficielle du liquide/densité), par le diamètre du barreau qui doit rester inférieur à un diamètre critique, et enfin par le mode de chauffage qui doit injecter une puissance constante.

Nous avons comparé le chauffage par induction H. F. sous 750 kc à celui par bombardement électronique. Par H. F., la fusion d'une zone de 1 cm de long sur barreau de 1 cm de diamètre est obtenue par un inducteur de forme conique à cinq spires. La lévitation électromagnétique due à cet inducteur améliore la stabilité de la zone fondue. De plus, le passage d'un courant continu de 100 A dans le barreau améliore la stabilité par effet de pincement de la zone. Cependant le barreau ne reste pas exactement coaxial à l'inducteur à cause des changements de volume élevés dus à l'allotropie de U et à l'anisotropie de dilatation de l'uranium α. Ainsi le couplage variable entre barreau et inducteur cause une instabilité thermique nécessitant un ajustement constant de la puissance injectée.

Le bombardement électronique évite ces difficultés. Le barreau d'uranium est fondu localement par les électrons émis par un filament de tungstène concentrique au barreau et porté à 2 500° K. Les électrons, accélérés par une tension stabilisée de 5 000 V, fondent sur 6 mm de hauteur un barreau de 5 mm de diamètre. La nappe d'électrons est focalisée par une cupule, concentrique au filament, à un potentiel de — 50 V par rapport au filament. On peut ainsi ajuster la hauteur d'impact des électrons et stabiliser le courant électronique par effet de contre-réaction. On peut donc injecter au barreau une puissance constante, toutes fluctuations du courant électronique dues en particulier aux déplacements relatifs du barreau et de la tête de bombardement étant réduites à moins de 1 % grâce à la contre-réaction. Aussi, contrairement à la fusion par induction,

le transport de la zone devient automatique : le barreau peut subir plusieurs passes en restant coaxial à la tête de bombardement (*fig.* 1).

La fusion électronique a été appliquée à deux uraniums de composition initiale suivante (en 10^{-6}) (tableau I), le premier subissant six passes, le second huit passes à la même vitesse de 1 cm/h.



Fig. 1. — Barreau d'uranium ayant subi huit passages de zone. (G × 1.)

Fig. 2. — *a.* Partie non zonée. *b.* Tête du barreau zoné.

***En haut* : Uranium électrolytique (lumière polarisée).**

***En bas* : Uranium technique (lumière ordinaire). (G × 100.)**

Les micrographies comparées du métal initial et de la tête du barreau fondu par zone montrent, par différence de densité des inclusions, l'efficacité de la purification (*fig.* 2). La mesure du rapport des résistances électriques à 20° C et à 20° K (H_2 liquide) précise cette purification.

Après chaque passe, la mesure de la résistance à 20 et 293° K entre deux mêmes repères dans les régions initale, médiane et finale du barreau zoné donne le rapport $R_{293^\circ K}/R_{20^\circ K}$ proportionnel à la conductibilité résiduelle du métal et ceci indépendamment de la variation du profil du barreau d'une passe à l'autre ([11]). Le tableau II montre pour les deux

TABLEAU I.

	Uranium tech.	Uranium élec. (*).		Uranium tech.	Uranium élec. (*).
Ag.........	2	< 0,5	Mg.........	60	≦ 50
Al	150	≦ 50	Mn.........	10	≦ 2
B..........	0,2	0,1	Mo.........	20	< 20
Be.........	–	< 5	Na.........	–	< 20
Cr	20	< 4	Ni.........	20	< 4
Cu.........	20	< 10	Pb.........	70	< 2
Fe.........	200	2 à 3	Si..........	70	50
K..........	5	150	C..........	100	40
Li	–	55			

(*) Uranium préparé par électrolyse ignée au C. E. A. suivant le procédé Blumenthal ([10]) et refondu sous vide par M. Mustellier.

métaux une augmentation de la conductibilité pour la tête du barreau, mais plus nette pour l'uranium technique. Pour l'uranium électrolytique le rapport $R_{293°K}/R_{20°K}$ tend vers une limite, comme si la purification cessait d'être efficace après un certain nombre de passes.

TABLEAU II.

Nombre de passes....	Uranium technique. 0.	1.	2.	4.	5.	6.	Uranium électrolytique. 0.	1.	2.	3.	4.	7.	8.
Tête.....	–	9,79	11,34	12,53	16,16	17,40	–	24,22	24,86	26,19	26,19	26,91	26,63
Milieu...	–	10,07	10,25	10,24	10,66	10,10	–	23,52	25,54	26,03	24,78	25,77	24,81
Queue...	–	9,41	9,41	8,77	8,60	8,56	–	24,69	24,26	24,85	23,15	22,40	21,84
Barreau total...	11,11	9,70	10,20	10,24	10,56	10,77	24,03	23,99	24,85	25,11	24,44	24,41	23,83

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) W. G. PFANN et K. M. OLSEN, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 322. W. G. PFANN, *Zone Melting*, John Wiley, New-York, 1958.

([2]) G. CHAUDRON, *Nature* (London), 197, 1954, p. 923. F. MONTARIOL, R. REICH, P. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815.

([3]) J. TALBOT, P. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577 R. L. SMITH et J. L. RUTHERFORD, *Trans. A. I. M. E.*, *J. of Metals*, 209, 1957, p. 478.

([4]) G. D. KNEIP et J. O. BETTERTON, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 684. J. P. LANGERON, P. LEHR et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 35-40.

([5]) E. KUNZLER et J. H. WENICK, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1956, p. 856.

([6]) A. CALVERLEY, M. DAVIS et R. F. LEVER, *J. Scient. Instr.*, 34, 1957, p. 142.

([7]) J. E. ANTILL, *Nuclear Power*, 2, 1956, p. 155.

([8]) P. ALBERT, O. DIMITROV, J. LE HERICY et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 965.

([9]) P. H. KECK et M. J. E. GOLAY, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1297.

([10]) B. BLUMENTHAL, *Progress in Nuclear Energy Metallurgy and Fuels*, vol. 1, p. 62.

([11]) Mesures effectuées par le groupe de M. Quéré au Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la méthode de Pariser et Parr. L'obtention rapide des intégrales coulombiennes.* Note de MM. **Georges Bessis** et **Odilon Chalvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la méthode de Pariser et Parr ([1]) pour le calcul de l'énergie électronique moléculaire, l'expression de cette énergie ne fait intervenir que quatre types de quantités. Les intégrales atomiques coulombiennes :

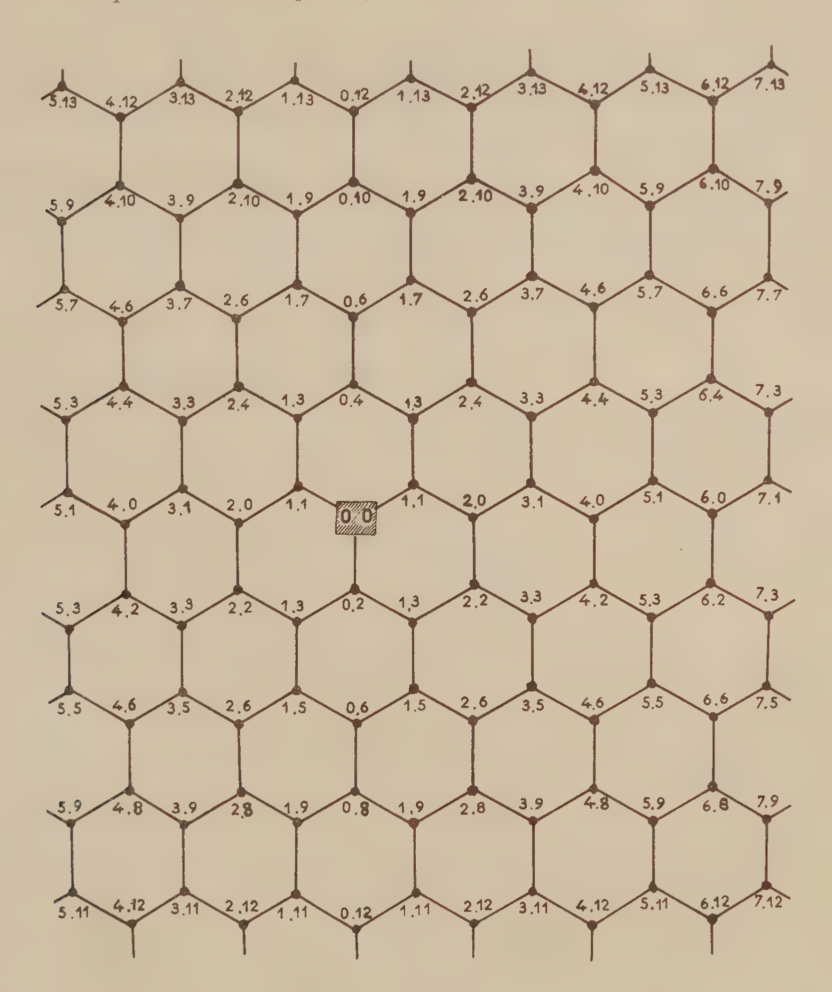
$$\iint \psi_p(1)\psi_p(1)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_q(2)\psi_q(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

constituent l'un de ces types; on les note plus généralement (pp/qq) (p et q désignent les atomes entre lesquels existe la répulsion coulombienne).

q.	R_{pq}(Å).	CC/CC (eV).	CC/NN (eV).	NN/NN (eV).
(0, 0)	0,000	10,5300	11,4000	12,2700
(0, 2)	1,400	7,2747	7,5805	7,8896
(0, 4)	2,800	4,8649	4,9008	4,9397
(0, 6)	4,200	3,3378	3,3504	3,3636
(0, 8)	5,600	2,5314	2,5371	2,5430
(0, 10)	7,000	2,0361	2,0391	2,0422
(1, 1)	1,400	7,2747	7,5805	7,8896
(1, 3)	2,425	5,4277	5,5071	5,5898
(1, 5)	3,704	3,7584	3,7762	3,7948
(1, 7)	5,048	2,7989	2,8065	2,8144
(1, 9)	6,416	2,2174	2,2213	2,2253
(2, 0)	2,425	5,4277	5,5071	5,5898
(2, 2)	2,800	4,8649	4,9008	4,9397
(2, 4)	3,704	3,7584	3,7762	3,7948
(2, 6)	4,850	2,9088	2,9174	2,9262
(2, 8)	6,102	2,3284	2,3329	2,3375
(2, 10)	7,408	1,9259	1,9285	1,9311
(3, 1)	3,704	3,7584	3,7762	3,7948
(3, 3)	4,200	3,3378	3,3505	3,3636
(3, 5)	5,048	2,7989	2,8065	2,8144
(3, 7)	6,102	2,3284	2,3329	2,3375
(3, 9)	7,275	1,9606	1,9633	1,9661
(4, 0)	4,850	2,9088	2,9174	2,9262
(4, 2)	5,048	2,7989	2,8065	2,8144
(4, 4)	5,600	2,5314	2,5371	2,5430
(4, 6)	6,415	2,2174	2,2213	2,2253
(4, 8)	7,408	1,9259	1,9285	1,9311
(4, 10)	8,516	1,6790	1,6807	1,6824
(5, 1)	6,102	2,3284	2,3329	2,3375
(5, 3)	6,416	2,2174	2,2213	2,2253
(5, 5)	7,000	2,0361	2,0391	2,0422
(5, 7)	7,795	1,8319	1,8341	1,8363
(5, 9)	8,743	1,6359	1,6375	1,6391

P étant toujours le point (0, 0).

Bien que la valeur de ces intégrales soit estimée empiriquement au moyen de formules simples fondées sur l'approximation de la sphère uniformément chargée, dans le cas des grosses molécules sans symétrie, le nombre d'intégrales rend le travail laborieux (surtout si l'on tient compte de la nécessité de calculer auparavant les distances interatomiques entre les couples d'atomes p et q).



Il a paru utile de rendre immédiate l'obtention des valeurs de ces intégrales. Nous donnons ici un schéma accompagné d'une table qui permettent d'avoir, sans aucun calcul, les valeurs des intégrales coulombiennes (pp/qq) des hydrocarbures polybenzéniques.

Le schéma formé d'hexagones égaux (côté 1,40 Å) permet de retrouver le squelette de n'importe quel hydrocarbure polybenzénique actuellement connu. Le point OO doit être toujours un des atomes définis par l'intégrale

à évaluer : Ainsi, dans les figures constituées par les atomes numérotés :

(0, 0)	(1, 1)	(1, 3)	(2, 4)	(3, 3)	(3, 1)	(2, 0)	(2, 2)	(1, 3)	(0, 2)
(0, 0)	(1, 1)	(2, 0)	(3, 1)	(4, 0)	(5, 2)	(3, 3)	(2, 2)	(1, 3)	(0, 2)
(0, 0)	(1, 1)	(2, 0)	(2, 2)	(1, 3)	(0, 2)	(1, 3)	(2, 2)	(2, 0)	(1, 1)

le point OO représente respectivement les sommets α, β et 9 de la molécule de naphthalène.

Les valeurs des distances interatomiques et les intégrales figurant dans la table ont été calculées automatiquement sur l'ordinateur I. B. M. 704 [le programme écrit en Fortran II suit essentiellement le processus de calcul décrit par Pariser et Parr ([1])].

Les tables ci-dessus reproduisent à titre d'exemple les valeurs des intégrales pour les couples d'atomes CC, CN, NN, les Z effectifs correspondants étant $Z_C = 3{,}25$, $Z_N = 3{,}90$.

([1]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 21, 1953, p. 767.

Centre de Mécanique Ondulatoire appliquée
155, rue de Sèvres, Paris, 15e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Application de la méthode de l'inhibition momentanée à l'étude des systèmes réactionnels à trois limites d'explosion.* Note de M[lle] **Christiane Kourilsky**, MM. **Henri James** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode de l'inhibition momentanée, déduite du phénomène des flammes à longs retard paraît devoir, dans certaines conditions, être une méthode pratique d'étude des réactions à trois limites de pressions d'explosion.

L'étude, par la méthode statique, des systèmes réactionnels en phase gazeuse qui présentent les trois conditions critiques de pression correspondant au déclenchement du processus explosif (systèmes dits à trois limites d'explosion) apparaît généralement difficile, en particulier en ce qui concerne l'observation des phénomènes se produisant dans le domaine d'explosion.

Il serait cependant d'un grand intérêt de préciser, en fonction de la théorie des réactions en chaînes à l'aide de laquelle on interprète les conditions critiques de pressions inférieure et supérieure, l'évolution de l'activité réactionnelle entre ces deux limites. Il apparaît non moins intéressant de distinguer les mécanismes réactionnels dont dépendent les phénomènes explosifs du domaine en péninsule d'une part et de la troisième limite d'autre part, dans les conditions expérimentales où l'on doit s'attendre à observer la transition de l'un à l'autre de ces mécanismes.

La méthode de l'inhibition momentanée (1) paraît, dans certaines conditions, être une méthode d'investigation des phénomènes précédemment envisagés. La première tentative dans ce sens a été l'étude de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par l'ammoniac (2).

Contrairement à l'oxyde de carbone, l'hydrogène offre des possibilités beaucoup plus grandes d'étude du processus explosif à trois limites de pression. En contrepartie, l'inhibition de la combustion de l'hydrogène apparaît beaucoup moins aisée que celle de la réaction oxyde de carbone-oxygène. C'est ainsi que l'action inhibitrice très importante de l'ammoniac sur la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone ne se retrouve pas dans le cas de la combustion de l'hydrogène (3).

Par contre, les amines aliphatiques (4), (5) se présentent comme des inhibiteurs extrêmement actifs de la réaction hydrogène-oxygène. Ces derniers composés ne permettent cependant pas de nous soustraire au problème de l'inhibition-promotion secondaire attribuable aux oxydes de l'azote : produits de combustion de l'inhibiteur introduit (6). C'est pourquoi nous avons utilisé, comme inhibiteur de la réaction hydrogène-oxygène, les dérivés halogénés du méthane qui présentent un pouvoir inhibiteur élevé, comparable à celui des amines précédemment envisagées, sans donner

lieu à la possibilité d'intervention des oxydes de l'azote. Les phénomènes d'inhibition, dans ces conditions, sont demeurés qualitativement les mêmes que dans le cas des amines et nous apportent ainsi un nouvel argument en faveur de l'interprétation avancée [2].

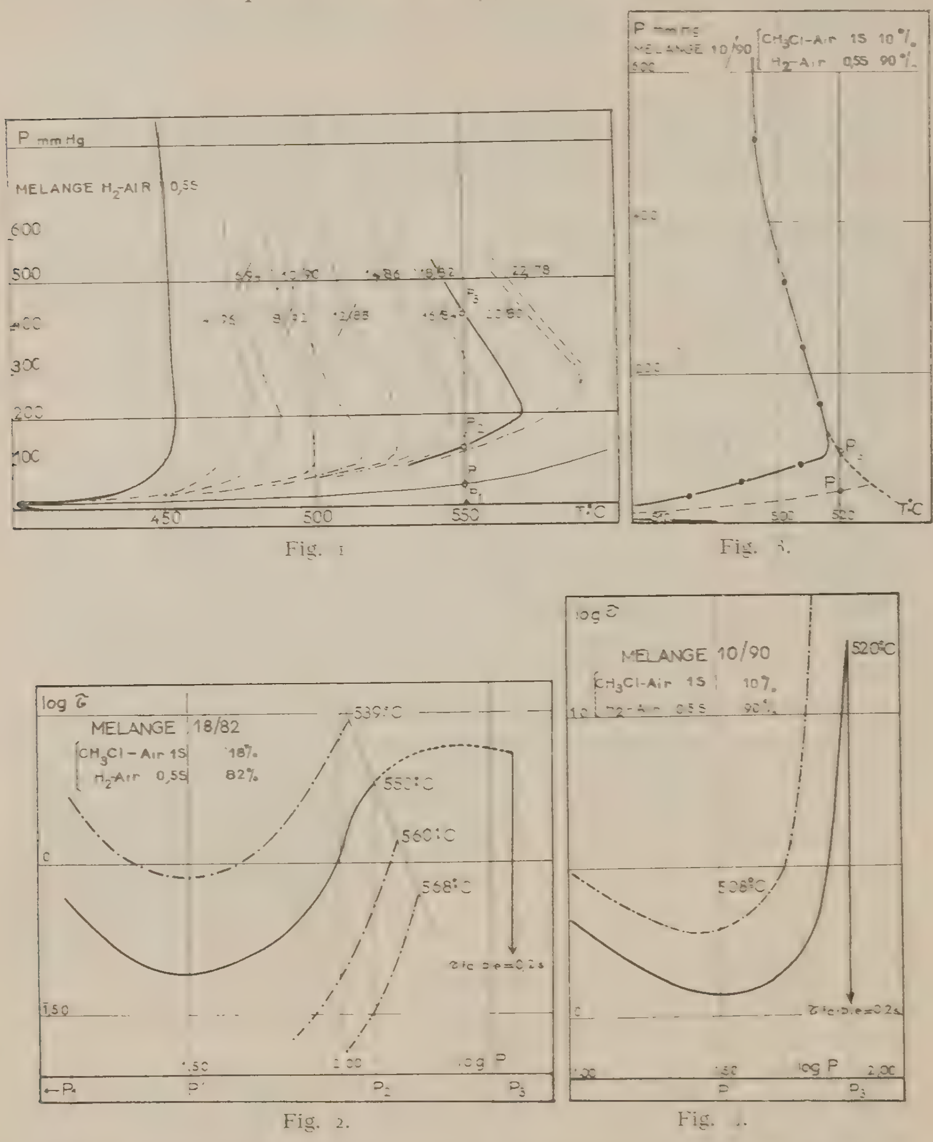


Fig. 1

Fig. 3.

Fig. 2.

Fig. 4.

Deux observations expérimentales nous paraissent répondre aux problèmes dont nous suggérions l'étude au début de cette Note :

1° la variation d'activité réactionnelle de la réaction hydrogène-oxygène, à l'intérieur du domaine d'explosion en péninsule, se traduit, dans le phénomène d'inhibition, par la variation discontinue des retards de la combus-

tion explosive de l'hydrogène : variation (*fig.* 2) en relation étroite avec la morphologie (*fig.* 1) du domaine d'explosion correspondant;

2° l'étude de la variation des retards à l'explosion en fonction de la pression du mélange gazeux, sur une isotherme située à la fois dans le domaine d'explosion en péninsule et dans celui délimité aux pressions élevées par la troisième limite d'explosion, fait apparaître (*fig.* 3 et 4) la transition attendue entre les deux mécanismes réactionnels : passage brutal de l'explosion à période d'induction notable propre au mécanisme du domaine en péninsule, à l'explosion sans retard du type haute pression.

On peut ainsi, pour la première fois croyons-nous, délimiter, à l'intérieur du domaine d'explosion de l'hydrogène, la limite entre les deux processus réactionnels de cette réaction, limite en quasi prolongement de celle de haute pression dite troisième limite. Ces observations, dont nous poursuivons actuellement l'exploitation quantitative, nous paraissent apporter des possibilités nouvelles d'étude de ce type de système réactionnel particulièrement complexe.

(1) H. James, *Rev. Inst. Franç. Pétr.*, 13, 1958, p. 338.
(2) H. James et P. Laffitte, *Rev. Inst. Franç. Pétr.*, 13, 1958, p. 349.
(3) R. David, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1957.
(4) F. Vidal, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1958 (*J. Chim. Phys.*, sous presse).
(5) F. Cusin, C. Kourilsky et H. James, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(6) D. Kopp, A. Kowalsky, A. Sagulin et N. N. Semenoff, *Z. Physik. Chem.*, B 6, 1930, p. 307.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosages comparés du cobalt, du chrome, du cuivre, du nickel et du vanadium, en traces dans les roches silicatées, par spectrographie d'émission dans l'arc et par colorimétrie.* Note (*) de M. **Pierre Maurel** et Mlle **Colette Ruppli**, présentée par M. Jean Wyart.

On vérifie la précision d'une technique spectrographique de dosage des éléments en traces dans les roches silicatées en comparant les résultats obtenus avec ceux donnés par la colorimétrie. La vérification a porté sur cinq éléments, Co, Cr, Cu, Ni et V, en traces dans sept roches différentes. Accord satisfaisant des valeurs trouvées par les deux méthodes.

Dans une précédente Note [1], nous avons décrit une méthode de dosage de plusieurs éléments en traces dans les roches, par spectrographie d'émission dans l'arc, et nous en avons montré la bonne reproductibilité. Poursuivant la mise au point de cette méthode, nous avons cherché à évaluer sa précision. En effet, une méthode de dosage peut être très reproductible, mais entachée d'erreurs systématiques importantes.

C'est pourquoi nous avons comparé les teneurs en cobalt, chrome, cuivre, nickel et vanadium, déterminées par notre méthode spectrographique, aux valeurs obtenues par une voie entièrement différente, colorimétrique, dans sept roches de compositions chimiques et minéralogiques diverses :

a. Quatre roches argileuses de la bordure sud du Causse du Larzac (Aveyron) :
- 1. Grès permien rouge à illite, quartz et feldspaths;
- 2 : Argile sableuse triasique à illite;
- 3 : Marne gypseuse du trias supérieur;
- 4 : Marne noire du lias, à illite, chlorite, et kaolinite.

b. Un granite à biotite de la région d'Andlau (Vosges).

c. Un basalte à olivine des environs de Vic-sur-Cére (Cantal).

d. La diabase W_1, échantillon standard américain.

Dans les dosages spectrographiques, nous avons suivi exactement la technique déjà exposée [1]. Dans les dosages colorimétriques, nous avons suivi les méthodes indiquées par Sandell [2] :

Le chrome et le vanadium sont amenés en solution à partir d'une même fusion alcaline; on entraîne les chromates et les vanadates par des lavages répétés à l'eau. Sur une fraction de la solution obtenue, on dose le chrome par la diphénylcarbazide à 5 400 Å. Sur une autre fraction, on extrait le vanadium par le chloroforme sous forme d'hydroxyquinoléate; après évaporation du solvant, on procède au dosage colorimétrique de l'acide phosphovanadotungstique à 4 000 Å.

Le cobalt, le cuivre et le nickel sont dosés sur trois fractions différentes de la solution obtenue après attaque sulfofluorhydrique de la roche :

— On extrait le dithizonate de cobalt par le tétrachlorure de carbone, et, après évaporation du solvant, on dose le cobalt par le sel nitroso-R à 5 000 Å.

— Les cations gênants étant complexés par le versénate, on extrait le diéthyldithiocarbamate de cuivre par le chloroforme et l'on en effectue la colorimétrie à 4 350 Å.

— On extrait le diméthylglyoximate de nickel par le chloroforme, et après l'avoir repris par une solution acide, on le dose en milieu oxydant à 4 450 Å.

Pour toutes ces mesures, nous avons utilisé un spectrophotomètre « Jean et Constant » équipé d'un monochromateur à prisme.

Dans le tableau I, nous donnons, en parties par million, les concentrations obtenues par les deux méthodes. Avec les valeurs spectrographiques, nous indiquons la dispersion calculée comme nous l'avons déjà exposé [1]. En colorimétrie, nous n'avons pas déterminé la dispersion systématiquement pour tous les échantillons; cependant, pour chaque élément, nous avons répété les mesures seize fois pour l'une des roches analysées, et nous avons calculé la déviation standard correspondante. Ces dispersions figurent dans le tableau à côté des valeurs colorimétriques.

TABLEAU I.

	Co		Cr		Cu		Ni		V	
	spectro.	color.	spectro.	color.	spectro.	color.	spectro.	color.	spectro.	color.
1........	16,5±2,5	14	107±13	93	14±1,5	20	50±4	47	159±33	135
2........	13±1,5	15	117±9	88	56±4	42±1	49±5	40	117±14	117
3........	9±2	4	57±7	50±4	8±2	12	13±1,5	18	65±10	70±7
4........	15±1,5	20	141±21	116	34±1	32	49±5	52	207±34	199
Granite...	~0	n. d.	9±2	3	5±1	8	1±0,5	n. d.	37±5	31
Basalte...	45±4	53	394±37	300	56±6	68	233±35	202	217±49	204
W_1......	36±7	47±10	133±27	110	153±26	125	77±7	86±6	247±26	265

n. d., non dosé.

Dans les limites des dispersions calculées (en moyenne 15 %), on constate, pour l'ensemble des éléments, un accord satisfaisant des valeurs spectrographiques et colorimétriques. Pour le cobalt, le cuivre, le nickel et le vanadium, ces valeurs ne présentent pas d'écart systématique. Dans le cas du chrome, les résultats spectrographiques sont systématiquement plus élevés (environ 20 %) que ceux déterminés par colorimétrie. On peut expliquer cet écart par une mise en solution incomplète du chrome. En effet, nous avons constaté qu'une fraction de cet élément restait dans le produit de l'attaque après l'extraction, quelles que soient les précautions prises.

Le bon accord des deux méthodes nous donne la garantie qu'aucune d'elles, et en particulier notre technique spectrographique, n'est entachée d'erreurs systématiques notables. En effet, il est très peu probable que, dans ces deux méthodes, des erreurs systématiques qui sont de nature essentiellement différente aient pu jouer dans le même sens et dans les mêmes proportions pour tous les cas étudiés.

Nous sommes donc assurés de la précision de cette méthode spectrographique qui permet le dosage simultané de plusieurs éléments en traces, indépendamment de toute courbe d'étalonnage et pour toute une gamme de roches silicatées.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) P. MAUREL et C. RUPPLI, *Comptes rendus*, 248, 1960, p. 3854.

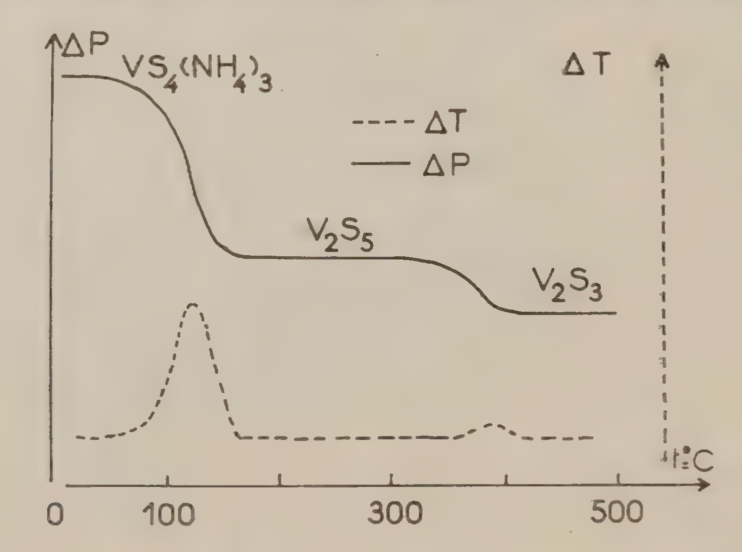
(2) E. B. SANDELL, *Colorimetric Determinations of Traces of Metals*, 1959.

(*Laboratoire de Minéralogie*, 1, *rue V.-Cousin, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Conditions de préparation et pyrolyse de l'orthotétrathiovanadate d'ammonium.* Note de MM. **Abel Buisine** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'action du sulfure d'ammonium sur les solutions de vanadate de sodium a permis de préciser les conditions de préparation de l'orthotétrathiovanadate d'ammonium. La pyrolyse de ce thiosel aboutit à V_2S_3 par l'intermédiaire de V_2S_5, stable jusqu'à 300° et dont l'existence est confirmée.

Les thiovanadates d'ammonium cristallisent à partir de solutions de vanadate alcalin et de sulfure d'ammonium [1], mais les réactions qui interviennent sont complexes : outre la sulfuration des vanadates, il se produit une réduction avec précipitation plus ou moins importante d'hydroxyle de vanadyle qui appauvrit la solution en vanadium et, par conséquent, rend difficiles la cristallisation et la séparation des thiosels.



Nous avons donc étudié les conditions de formation de l'hydroxyle de vanadyle en fonction de la température et de la concentration respective des solutions en vanadate alcalin et sulfure d'ammonium.

Une élévation de température favorise la réduction et par conséquent la précipitation d'hydroxyle de vanadyle, de même que la dilution des solutions qui accentue l'hydrolyse des thiosels dissous. Cette précipitation est très rapide, elle est achevée 20 mn après la préparation des solutions. La réduction est essentiellement liée aux concentrations relatives en ions S^{--} et en vanadium. Le précipité de $VO(OH)_2$ augmente régulièrement avec la concentration de la solution en V_2O_5. Cependant pour de faibles quantités de vanadium, il ne se forme pas de précipité. Dans l'opé-

ration inverse, addition de sulfure d'ammonium à une solution de vanadate, la presque totalité du vanadium précipite immédiatement sous forme d'hydroxyle de vanadyle qui se redissout très rapidement pour donner une solution limpide : le sulfure d'ammonium agit donc d'abord comme réducteur, puis solubilise l'hydroxyle de vanadyle pour donner une solution de thiosels. La solubilité à 20° est égale à $2,62.10^{-2}$ mole de $VO(OH)_2$ par litre de solution de sulfure d'ammonium à 20 %.

La mise en application de ces résultats a permis la préparation de l'orthotétrathiovanadate d'ammonium. La solution mère est réalisée par addition à 20 ml d'une solution saturée de pyrovanadate de sodium (1,83 N en vanadium) de 800 ml de sulfure d'ammonium obtenu en saturant, à 20°, par H_2S, de l'ammoniaque à 21 % (5,92 at-g de soufre par litre). Cette solution mère, maintenue à 0°, est parcourue par un courant de gaz sulfhydrique. La précipitation est complète au bout de 4 jours. L'analyse chimique confirme qu'il s'agit bien de l'orthotétrathiovanadate d'ammonium $VS_4(NH_4)_3$ qui cristallise anhydre sous forme d'aiguilles violettes à reflets verdâtres.

L'analyse thermogravimétrique de ce thiosel, sous atmosphère d'azote désoxygéné (courbe en trait plein) indique l'existence de deux paliers de décomposition; vers 60°, le premier palier correspond, d'après la perte de poids et l'analyse des gaz dégagés, à la réaction

$$2\,VS_4(NH_4)_3 \rightarrow V_2S_5 + 6\,NH_3 + 3\,H_2S.$$

A partir de 300°, la deuxième perte de poids montre la formation du sesquisulfure de vanadium, suivant la réaction

$$V_2S_5 \rightarrow V_2S_3 + 2\,S.$$

La courbe d'analyse thermique différentielle confirme ces deux résultats (courbe en traits discontinus).

Intermédiairement, la décomposition conduit à un produit dont l'analyse correspond à V_2S_5. Il s'agit bien de l'hémipentasulfure et non du mélange $V_2S_3 + 2S$ de même composition. En effet, sa susceptibilité magnétique spécifique est égale à $4,6.10^{-6}$ alors que celle du mélange est $2,7.10^{-6}$. De plus, le chauffage sous vide ne l'altère pas, tandis que, dans les mêmes conditions, le mélange laisse apparaître du soufre sur les parois froides.

L'hémipentasulfure est une poudre noire amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Les solutions alcalines le détruisent rapidement en donnant une solution rouge de thiovanadate. Chauffé en atmosphère d'oxygène, il s'oxyde brutalement vers 105° en donnant un dégagement de SO_2 et de l'oxyde V_2O_5 qui est légèrement attaqué en surface avec formation de sulfate de vanadyle.

En conclusion, l'étude de l'action du sulfure d'ammonium sur les solutions de vanadates, nous a permis de préciser les conditions d'obtention de solutions limpides de thiosels à partir desquelles nous avons cristallisé l'orthotétrathiovanadate d'ammonium. La pyrolyse de ce composé conduit, à partir de 60°; à l'hémipentasulfure V_2S_5 qui, à 300°, se décompose à son tour en sesquisulfure et soufre. Nous confirmons donc l'existence de V_2S_5, jusqu'ici assez controversée (2) et donnons une méthode facile pour sa préparation à l'état pur.

(1) KRUSS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 3, 1893, p. 264.

(2) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 12, Masson, Paris, 1958, p. 94.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, III, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition nucléophile des α-cétols sur les cétones α-éthyléniques*. Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Pierre Brison**, présentée Par M. Marcel Delépine.

Les α-cétols aliphatiques s'additionnent sur les cétones α-éthyléniques avec formation de cétols cyclohexéniques.

L'addition nucléophile des α-cétols (I) sur les cétones α-éthyléniques (II) a lieu sous l'influence de la potasse alcoolique :

$CH_3-CH(OH)-CO-CH_2-R$ + $R'-CH=C(R'')-CO-CH_3$ (I) et (II) → $CH_3-C(OH)(CO-CH_2-R)-CH(R')-CH(R'')(CO-CH_3)$ (III) → (IV)

(IV) : HO, H_3C, R', R'', O, CH_3, R

(V) : H_3C, R', R'', HO, CH_3, R

(VI) : HO, H_3C, R', R'', HO, CH_3, R

(VII) : H_3C, R', R'', CH_3, R

Chez les cétols (I), l'hydrogène le plus mobile est donc celui du carbone alcoolique et non celui du CH_2 opposé.

Au cours de cette condensation, il ne paraît pas possible d'isoler les dicétones-alcools (III) car ces composés se cyclodéshydratent dès leur formation en les cétols (IV) dont les constitutions ont été établies par transformation en phénols (V) et en hydrocarbures aromatiques (VII). En effet, les cétols (IV) sont déshydratables par chauffage avec de l'acide phosphorique en phénols, tandis qu'hydrogénés par l'hydrure double de lithium et d'aluminium, ils conduisent à des glycols éthyléniques (VI) fournissant, par déshydratation au moyen de l'acide polyphosphorique, les hydrocarbures (VII).

Les réactifs utilisés sont la *butanol*-2 *one*-3 et la *pentanol*-2 *one*-3 comme cétols et la *méthyl*-2 *butène*-1 *one*-3 et la *benzylidèneacétone* comme cétones éthyléniques.

Triméthyl-1.4.5 *cyclohexène*-3 *ol*-1 *one*-2 $C_9H_{14}O_2$ (IV, $R = R' = H$, $R'' = CH_3$) : Liquide incolore, $É_2$ 77-79°; d_4^{25} 1,032; n_D^{25} 1,4890.

Triméthyl-2.4.5 *phénol*, $C_9H_{12}O$ (V, $R = R' = H$, $R'' = CH_3$) : Aiguilles, F 70°; $É_{15}$ 120-122°, en accord avec la littérature; *ester acétique*, F 34°.

Diméthyl-1.4 *phényl*-6 *cyclohexène*-3 *ol*-1 *one*-2, $C_{14}H_{16}O_2$ (IV, $R = R'' = H$, $R' = C_6H_5$) : Solide, F 157°; $É_2$ 158-160°.

Diméthyl-2.5 *phényl*-3 *phénol* ou *diméthyl*-2.5 *hydroxy*-3 *biphényle*, $C_{14}H_{14}O$ (V, R = R″ = H, R′ = C_6H_5) : Aiguilles, F 92°; $É_5$ 160°; *ester acétique*, F 50°; *ester p-nitrobenzoïque*, F 140°.

Diméthyl-2.5 *biphényle*, $C_{14}H_{14}$ (VII, R = R″ = H, R′ = C_6H_5) : Liquide $É_4$ 106-108°; d_4^{25} 0,987; n_D^{25} 1,5775.

Tétraméthyl-1.3.4.5 *cyclohexène*-3 *ol*-1 *one*-2, $C_{10}H_{16}O_2$ (IV, R = R″ = CH_3, R′ = H : Liquide, $É_3$ 99°; d^{25} 1,016; n_D^{25} 1,4870.

Tétraméthyl-2.3.4.6 *phénol*, $C_{10}H_{14}O$ (V, R = R″ = CH_3, R′ = H) : Aiguilles $É_{17}$ 131°; F 78°, en accord avec la littérature; *ester p-nitrobenzoïque*, F 92°.

Tétraméthyl-1.2.3.5 *benzène*, $C_{10}H_{14}$ (VII, R = R″ = CH_3, R′ = H) : Liquide $É_{25}$ 85°; d_4^{25} 0,877; n_D^{25} 1,5040.

Tétraméthyl-1.2.3.5 *dibromo*-4.6 *benzène*, $C_{10}H_{12}Br_2$: Aiguilles incolores, F 198°, en accord avec la littérature.

Triméthyl-1.3.4 *phényl*-6 *cyclohexène*-3 *ol*-1 *one*-2, $C_{15}H_{18}O_2$ (IV, R = CH_3 R′ = C_6H_5, R″ = H) : Liquide visqueux, $É_2$ 148-150°.

Triméthyl-2.4.5 *hydroxy*-3 *biphényle*, $C_{15}H_{16}O$: Liquide d'odeur phénolique, $É_3$ 136-138°; *ester acétique*, $É_4$ 163-164°.

Triméthyl-2.4.5 *biphényle* $C_{15}H_{16}$ (VII, R = CH_3, R′ = C_6H_5, R″ = H) : Liquide huileux, $É_5$ 120-121°; d_4^{25} 0,982; n_D^{25} 1,5730.

Ces travaux sont poursuivis avec les α-cétols cyclohexaniques.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique*, 1, *rue Raulin, Lyon*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation des aldéhydes pyridiques avec les cyclanones.* Note de MM. **Nguyen P. Buu Hoï** et **Nguyen Dat Xuong**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le comportement des aldéhydes pyridiques vis-à-vis des cyclanones en présence de catalyseurs alcalins est analogue à celui des aldéhydes aromatiques : deux molécules d'aldéhyde réagissent sur une molécule de cétone pour fournir une dipyridalcyclanone. Les dérivés de l'aldéhyde β-pyridique ressemblent plus aux dibenzalcyclanones correspondantes que les dérivés des aldéhydes α- et γ-pyridiques.

On sait que les cyclanones ayant des groupements méthylène en α- et α'- de la fonction cétone réagissent facilement avec deux molécules d'une aldéhyde aromatique nucléaire (ou d'une aldéhyde thénoïque) pour donner naissance à des bis-arylidènecyclanones, en présence de catalyseurs alcalins (1); certaines des cétones diéthyléniques ainsi préparées ont reçu des applications pratiques en tant que substances cholérétiques (2) (cas de la bis-vanillalcyclohexanone). Aussi, nous a-t-il semblé intéressant d'étudier systématiquement la condensation des aldéhydes pyridiques avec quelques cyclanones dans des conditions analogues, en opérant avec deux molécules d'aldéhyde pour une molécule de cétone, et en utilisant la soude alcoolique comme catalyseur de la réaction. Les aldéhydes mises en jeu sont les aldéhydes α, β et γ-pyridiques, et les cyclanones examinées sont la cyclopentanone, la cyclohexanone, la méthyl-4 cyclohexanone, et la cyclohexyl-4 cyclohexanone. Les condensations ont été réalisées à la température ordinaire et en milieu alcoolique. Nous avons ainsi obtenu des dipyridalcyclanones attendues, avec d'excellents rendements.

1. Dérivés de l'aldéhyde picolique (ou α-pyridique). — Avec la cyclopentanone, on obtient la di-(α-pyridal)-2.5 cyclopentanone (1) ($C_{17}H_{14}ON_2$, calculé %, N 10,7; trouvé %, N 10,4), aiguilles soyeuses jaune pâle, brillantes, F 197° (de l'éthanol), donnant avec l'acide sulfurique une halochromie jaune verdâtre. Avec la cyclohexanone, il se

(I)

(II)

forme la *di-(α-pyridal)-2.6 cyclohexanone* (II) ($C_{18}H_{16}ON_2$, calculé %, C 78,4; H 5,8; N 10,15; trouvé %, C 78,2; H 5,4; N 10,0) cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles sensiblement incolores; F 190°, halochromie jaune avec SO_4H_2. La *di-(α-pyridal)-2.6 méthyl-4 cyclohexanone* ($C_{19}H_{18}ON_2$, calculé %, C 78,7; H 6,3; N 9,7; trouvé %, C 78,9; H 6,4; N 9,8) obtenue

avec la méthyl-4 cyclohexanone, cristallise de l'éthanol en fines aiguilles jaune pâle, F 151°, halochromie jaune orangé avec SO_4H_2. La *di-(α-pyridal)-2.6 cyclohexyl-4 cyclohexanone* ($C_{24}H_{26}ON_2$, calculé %, C 80,5; H 7,3; N 7,8; trouvé %, C 80,7; H 7,3; N 7,5) préparée à partir de la cyclohexyl-4 cyclohexanone, cristallise de l'éthanol en prismes brillants, faiblement jaunâtres, F 191°, halochromie orangée avec SO_4H_2.

2. Dérivés de l'aldéhyde nicotinique (ou β-pyridique). — La cyclopentanone conduit à la *di-(β-pyridal)-2.5 cyclopentanone* ($C_{17}H_{14}ON_2$, calculé %, C 77,9; H 5,4; N 10,7; trouvé %, C 77,6; H 5,5; N 10,5) cristallisant de l'éthanol sous forme de fines aiguilles jaunâtres F 230°, halochromie rouge carmin avec H_2SO_4. Avec la cyclohexanone, on obtient la *di-(β-pyridal)-2.6 cyclohexanone* ($C_{18}H_{16}ON_2$, calculé %, N 10,15; trouvé %, N 10,2), fines aiguilles jaune pâle, F 151° (de l'éthanol), halochromie rouge carmin avec H_2SO_4. Avec la méthyl-4 cyclohexanone, il se forme la *di-(β-pyridal)-2.6 méthyl-4 cyclohexanone* ($C_{19}H_{18}ON_2$, calculé %, N 9,7; trouvé %, N 9,5) cristallisant de l'éthanol en aiguilles jaune pâle, F 154°, halochromie rouge carmin avec H_2SO_4.

3. Dérivés de l'aldéhyde isonicotinique (ou γ-pyridique). — Dans cette série, la cyclopentanone fournit la *di-(γ-pyridal)-2.5 cyclopentanone* ($C_{17}H_{14}ON_2$, calculé %, N 10,7; trouvé %, N 10,8) cristallisant de l'éthanol en fines paillettes nacrées, jaunâtres, F 238°, halochromie jaune avec H_2SO_4. Avec la cyclohexanone, on obtient la *di-(γ-pyridal)-2.6 cyclohexanone* ($C_{18}H_{16}ON_2$, calculé %, N 10,5; trouvé %, N 10,0) cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles jaune pâle, F 150°, halochromie jaune avec H_2SO_4.

On constate, d'après les couleurs d'halochromie données par les précédentes cétones diéthyléniques, que les dérivés de l'aldéhyde nicotinique se rapprochent le plus de leurs analogues de la série aromatique. Ce fait est en harmonie avec des observations faites dans d'autres domaines tendant toutes à assigner un caractère aromatique plus accentué aux composés pyridiques β-substitués qu'à leurs isomères α- et γ-substitués.

En vue de comparer le comportement des aldéhydes pyridiques avec celui des aldéhydes dérivés du furan et du thiophène, nous avons condensé les aldéhydes méthyl-5 furoïque-2 et méthyl-5 thénoïque-2 avec la cyclopentanone et la cyclohexanone : l'expérience a montré qu'ici encore il se forme aisément des cétones diéthyléniques. Avec l'aldéhyde méthyl-5 furoïque-2 (obtenu par formylation du méthyl-2 furan avec la diméthylformiamide, en présence d'oxychlorure de phosphore), nous avons ainsi préparé : *a*. la *di-(méthyl-5 fural-2)-2.5 cyclopentanone* (III) ($C_{17}H_{16}O_3$, calculé %, C 76,2; H 6,02; trouvé %, C 76,1; H 5,9), aiguilles soyeuses, sensiblement incolores, F 133° (de l'éthanol), halochromie violacée avec H_2SO_4, et *b*. la *di-(méthyl-5 fural-2)-2.6 cyclohexanone* (IV) ($C_{18}H_{18}O_3$,

calculé %, C 76,7; H 6,43; trouvé %, C 76,8; H 6,2), aiguilles soyeuses presque incolores, F 120° (de l'éthanol).

CH₃—furyl—CH=cyclopentanone=CH—furyl—CH₃

(III)

CH₃—furyl—CH=cyclohexanone=CH—furyl—CH₃

(IV)

Avec l'aldéhyde méthyl-5 thénoïque-2, nous avons obtenu de même la *di-(méthyl-5 thénal-2)-2.5 cyclopentanone* (V) ($C_{17}H_{16}OS_2$, calculé %, C 68,06; H 5,4; trouvé %, C 67,95; H 5,6) cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles jaune pâle, F 206°, halochromie violacée avec H_2SO_4; la *di-(méthyl-5 thénal-2)-2.6 cyclohexanone* ($C_{18}H_{18}OS_2$, calculé %, C 68,8; H 5,8; trouvé %, C 68,5; H 5,5) cristallise de l'éthanol en fines aiguilles jaune pâle, F 168°;

CH₃—thiényl—CH=cyclopentanone=CH—thiényl—CH₃

(V)

CH₃—thiényl—CH=cyclohexanone(CH₃)=CH—thiényl—CH₃

(VI)

et la *di-(méthyl-5 thénal-2)-2.6 méthyl-4 cyclohexanone* (VI) ($C_{19}H_{20}OS_2$, calculé %, C 69,6; H 6,2; trouvé %, C 69,5; H 6,4) cristallise de l'éthanol en prismes jaune pâle, F 181°.

(1) D. Vorländer et K. Hobohm, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 29, 1896, p. 1837.
(2) E. Vincke et H. Never, *Arch. exp. Pathol. Pharmakol.*, 190, 1938, p. 733.

(*Institut du Radium, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques amino- et nitro-tétrahydro-1.2.3.4 carbazoles* N-*substitués*. Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les principales relations spectrales qualitatives entre les amino- et nitro-tétrahydrocarbazoles N-substitués sont, dans une certaine mesure, analogues à celles entre les dérivés correspondants de l'aniline. La nature de l'effet spectral de la 9-acétylation destétrahydrocarbazoles substitués dépend de la nature du substituant.

Poursuivant les recherches chimiques et spectrales sur les dérivés du carbazole ([1]) j'ai étudié l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des différents amino- et nitro- tétrahydro-1.2.3.4 carbazoles et de leurs dérivés N-substitués.

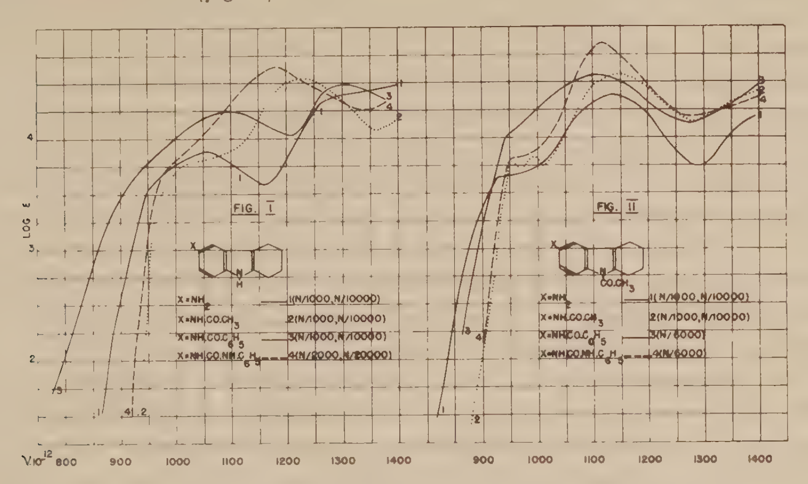
La présente Note contient quelques résultats concernant, en particulier, la synthèse et l'absorption dans l'alcool à 95 % de : *amino*-6 *tétrahydrocarbazole* [F 152 et 157° ([2]); aig. ([3]) dans l'éther] et ses dérivés : *acétylé* (F 208°; feuillets), *benzoylé* (F 207-208°; prismes) et *phénylcarbamylé* (F 227 et 242°; aig. très fines), *amino*-6 *acétyl*-9 *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* (F 138°; feuillets brillants) et ses dérivés : *acétylé* (F 203°; aig. fines), *benzoylé* (F 241°; aig. fines) et *phénylcarbamylé* (F 238 et 246°; aig. très fines), *amino*-8 *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* (F 165°; prismes ou aig. dans l'éther + éther de pétrole brunissant à l'air) et ses dérivés : *acétylé* (F 107°; aig. dans l'éther ou dans le $CH_3OH + H_2O$; le produit fondu après refroidissement se solidifie et fond vers 166°), *benzoylé* (F 215°; feuillets brillants) et *phénylcarbamylé* (F 223 et 226°; petits prismes), *nitro*-6 *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* (F 176°; feuillets brillant jaune citron), *nitro*-6 *acétyl*-9 *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* (F 244°; aig. jaune citron dans l'acide acétique) et *nitro*-8 *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* (F 151°; feuillets brillants jaune d'or).

Les nitro-6 et nitro-8 tétrahydrocarbazole ont été obtenus suivant la méthode classique de Fischer-Borsche à partir respectivement de para et ortho nitrophénylhydrazone de la cyclohexanone. Le nitro-6 acétyl-9 tétrahydrocarbazole a été préparé par chauffage prolongé à l'ébullition de l'anhydride acétique avec le nitro-6 tétrahydrocarbazole ([4]). Les amino-6, amino-6 acétyl-9 et amino-8 tétrahydrocarbazole ont été préparés par hydrogénation catalytique (nickel Raney) des composés nitrés correspondants. Les dérivés acylés de ces aminotétrahydrocarbazoles ont été synthétisés suivant les méthodes habituelles.

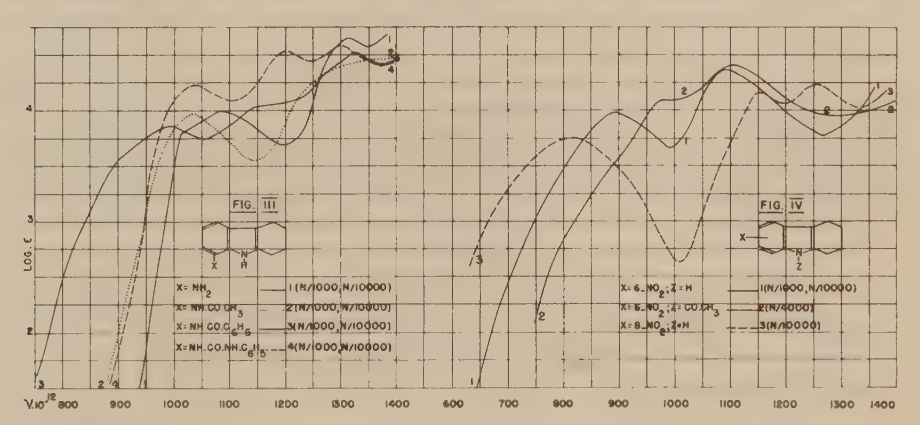
L'examen des courbes d'absorption de ces substances montre que :

1° Les principales relations spectrales qualitatives entre l'amino-6 tétrahydrocarbazole et ses dérivés N-acylés sont, dans une certaine mesure, analogues à celles constatées pour la *p*-phénylènediamine et ses dérivés acylés correspondants, les maximums plus intenses dans la région en

deçà de 1300.10^{12} ν de ceux-ci étant plus près du visible que les maximums de ceux-là. L'amino-6 tétrahydrocarbazole et ses dérivés acylés présentent, dans la région étudiée, deux systèmes principaux de bandes A et B plus ou moins distincts (*fig.* 1).



2° La 9-acétylation de l'amino-6 tétrahydrocarbazole et de ses dérivés acylés produit, comme la N-acétylation de l'indole et du tétrahydrocarbazole, un effet bathochrome bien plus fort pour les bandes B que pour les bandes A (celles-ci étant plus ou moins masquées par celles-là) et, en général, une augmentation de l'intensité de la bande B (*fig.* 2).



3° Le passage de l'amino-6 tétrahydrocarbazole et de ses dérivés acylés à l'amino-8 tétrahydrocarbazole et ses dérivés acylés correspondants se traduit, comme le passage de la *p*-phénylènediamine et de ses dérivés mono-acylés aux composés isomères ortho correspondants, par un effet hypsochrome avec diminution, souvent, de l'intensité des bandes et, en plus, par le remplacement du système de bandes B par deux bandes B_1 et B_2 plus ou moins distinctes (*fig.* 3).

4° Les bandes « nitriques » A et « benzéniques » B du nitro-6 tétrahydrocarbazole sont entre les bandes correspondantes du composé isomère 8-nitré, en accord avec ce qu'on constate, très souvent, pour les composés benzéniques ortho et para nitrés (nitraniline, acide nitrobenzoïque, etc.). Le système de bandes B du nitro-8 tétrahydrocarbazole se compose, comme celui de l'amino-8 tétrahydrocarbazole et de ses dérivés acylés, des deux bandes B_1 et B_2. Il est à noter que l'indice spectral de conjugaison (NO_2/X) [où X = aminophényle, indolyle (ou tétrahydrocarbazolyle) et quinolyle] croît suivant l'ordre : quinolyle < indolyle < aminophényle (effet spectral « limite »). La 9-acétylation du nitro-6 tétrahydrocarbazole produit, contrairement à ce qui a été indiqué ci-dessus pour la 9-acétylation de l'amino-6 tétrahydrocarbazole et de ses dérivés et en accord avec ce qu'on constate pour la N-acétylation des nitranilines, un effet hypsochrome bien plus important pour la bande « nitrique » que pour la bande « benzénique » (*fig.* 4).

Bref, l'effet spectral de la N-acétylation du tétrahydrocarbazole (et très probablement de l'indole et des composés spectralement apparentés) dépend de la nature des substituants du noyau benzénique. Je poursuis des recherches en vue de vérifier si les substitutions modifiant (nitration, carboxylation, etc.) ou non (alcoylation, halogénation, hydroxylation, etc.) la physionomie spectrale de l'aniline modifient ou non la nature de l'effet de la N-acétylation du tétrahydrocarbazole.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4373.

(2) Le premier nombre après le F indique le F lent et le second, s'il existe, le F instantané sur le bloc Maquenne.

(3) Toutes les substances étudiées recristallisées dans l'alcool à 95 % sont incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N) est en parfait accord avec leur formule élémentaire.

(4) Le nitro-8 tétrahydrocarbazole ne réagit pas, dans les mêmes conditions, avec l'anhydride acétique (effet « stérique » du NO_2). La question de savoir si l'on peut attribuer, au moins partiellement, cet effet « stérique » à une liaison hydrogène entre l'oxygène du NO_2 et l'hydrogène du NH sera examinée dans un Mémoire ultérieur.

GÉOLOGIE. — *Découverte de copeaux de flysch charrié sur la partie nord-occidentale du massif du Marguareis (Alpes maritimes franco-italiennes).* Note (*) de M. **André Guillaume**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Ayant poursuivi en territoire italien les travaux commencés en territoire français par l'équipe dirigée par P. Fallot ([1]), ([2]), nous sommes en mesure d'apporter quelques données nouvelles sur la géologie de la partie nord-occidentale du massif du Marguareis.

Les rapports de ce massif avec ceux du Monte Vecchio et du Monte Besimauda sont définis dans une Note connexe. La présente Note a trait plus particulièrement à un secteur allongé du Nord au Sud dont le Monte Jurin forme sensiblement la partie centrale.

Dans la région étudiée, trois copeaux de flysch reposent sur les terrains à faciès briançonnais. Le premier est le plus important; il se trouve dans le secteur du Gias Vaccarile supérieur; le second affleure près du Monte Jurin et le troisième forme la partie supérieure du Bric Bassa del Carbone.

Description des affleurements. — Près du Gias Vaccarile, la série chevauchante est un flysch dont les schistes sont en général noirs, mais souvent rouge lie de vin et verts; ce flysch renferme aussi de nombreux niveaux brun noirâtre riches en manganèse; jusqu'à maintenant nous n'avons pu trouver que quelques fantômes douteux de Globigérines dans les calcaires recristallisés associés aux grès et aux schistes de cette série. Mais le faciès de celle-ci est en tous points comparable à celui de la formation que nous avons décrite récemment ([3]) au Sud-Ouest du Monte Vecchio et dans laquelle nous avons trouvé cette année une microfaune sénonienne.

Le flysch repose, ici, indistinctement sur le Crétacé supérieur, le Jurassique et le Trias de la série du Marguareis dont il emballe quelques blocs.

Le petit sommet coté 2064, au Nord de la Cima Baban, montre une formation gréseuse et conglomératique bariolée, non datée, dont les rapports avec le flysch sous-jacent ne peuvent être définis à cet endroit.

A l'Est du Monte Jurin, le deuxième affleurement est formé par un flysch foncé à niveaux brunâtres dans lequel nous n'avons pas trouvé de couches rouges et vertes. Le faciès de la série est cependant le même que celui offert par la série du Vaccarile dans les endroits où les schistes rouges et verts manquent.

Ce copeau repose à la fois sur le Trias et le Jurassique supérieur du massif du Marguareis. Comme le premier lambeau cité, il se trouve donc en indépendance tectonique complète sur son substratum briançonnais.

Le flysch du Bric Bassa del Carbone présente le même faciès que celui du deuxième lambeau. Il repose principalement sur le Crétacé supérieur du Marguareis et bute par faille contre les formations triasico-jurassiques de ce massif.

Comparaisons. — Le faciès particulier de la série chevauchante nous permet, dans l'état actuel de nos connaissances, de rapprocher celle-ci de la série qui forme le complexe de base de la nappe du flysch à Helminthoïdes définie par M. Lanteaume ([4]). Ces klippes de flysch exotique forment sur le Briançonnais le jalon entre cette nappe et la série du Genovesato ([5]), ([6]).

La présence de ces lambeaux dans la partie nord-occidentale du Marguareis pose, d'autre part, le problème de l'appartenance à l'unité du Marguareis ou à l'unité du flysch à Helminthoïdes des affleurements de flysch signalés en territoire français par P. Fallot et M. Lanteaume ([2]).

Il faut noter aussi que les copeaux décrits ici forment les équivalents longitudinaux des klippes de flysch reposant sur le Briançonnais dans les régions plus septentrionales [régions du Saint Ours ([7]) et de Fürfande ([8])].

Enfin, on pourrait rapprocher l'ensemble, conglomérat et flysch, du sommet 2064 de celui décrit récemment par M. Lemoine ([9]) dans la région de Briançon. Cet auteur signale, en effet, des flyschs exotiques en relation avec les conglomérats de la quatrième écaille de P. Termier.

Conclusion. — La découverte de copeaux de flysch charrié sur la partie interne du massif briançonnais du Marguareis apporte à l'hypothèse de l'origine « ultra » de la nappe du flysch à Helminthoïdes un argument d'ordre tectonique de valeur.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

([1]) A. Faure-Muret et P. Fallot, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, C. R. Coll. Camp., 52, n° 241, 194, 1953, p. 283.

([2]) P. Fallot et M. Lanteaume, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, C. R. Coll. Camp., 53, n° 246, B, 1954, p. 45.

([3]) A. Guillaume, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 561.

([4]) M. Lanteaume, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 8, 1958, p. 651.

([5]) M. Lanteaume, P. Fallot et S. Conti, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1533.

([6]) G. Fierro, S. Conti et M. Lanteaume, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3497.

([7]) M. Gidon, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n°s 3-4, 1955, p. 35.

([8]) J. Debelmas et M. Lemoine, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n°s 5-6, 1955, p. 86.

([9]) M. Lemoine, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3684.

(*Laboratoire de géographie physique et géologie dynamique de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Mise au point sur la stratigraphie du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes franco-italiennes. Considérations sur les Flyschs à Helminthoïdes alpins.* Note (*) de MM. **Marcel Lanteaume** et **Daniel Haccard**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'attribution d'un âge crétacé moyen-supérieur à la série du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes fut faite par l'un de nous en 1956 [1] d'après la découverte de microfaunes. Ces faits, complétés par des données micropaléontologiques plus nombreuses, permirent de définir en 1957 [2], en une première approximation, l'âge des différents termes de la succession lithologique de cette série. Le complexe de base fut attribué au Cénomanien-Turonien, ainsi que les séries gréseuses les surmontant dans le domaine occidental et oriental. La série à dominante calcaire fut datée, de par ses faunes, du Campanien-Maestrichtien, sauf pour la partie inférieure de celle du domaine occidental (région de San Remo) pour laquelle on admit un âge cénomanien-turonien. La série à dominante marneuse malgré toutes les recherches se montra stérile.

L'étude systématique menée depuis lors, vient d'apporter des données nouvelles fort importantes :

1° Le Flysch finement lité à dominante calcaire qui s'intercale entre la base des grès et le Flysch chargé en manganèse, lié aux couches rouges et vertes, renferme une microfaune à *Globotruncana linnei* (déterm. J. Sigal). Ces niveaux sont au moins du Turonien.

2° L'étude de la série gréseuse de la région de San Remo a permis de découvrir vers la partie moyenne de celle-ci et dans un lithofaciès de calcaire légèrement détritique *Lepidorbitoides* sp. et *Siderolites* sp. (déterm. M. Neumann). Ces formes datent le Maestrichtien.

3° La série à dominante marneuse a fourni vers sa base une microfaune homogène à *Globotruncana stuarti*, *G. arca*, *G. contusa*, *G. contusa* var. globuleuse, *G. caliciformis*, *G.* groupe de *contusa-caliciformis*, *G.* groupe de *stuarti-stuartiformis*, associées à des Globigérines, des Rugoglobigérines, des Gumbélines et des *Pseudotextularia* (déterm. J. Sigal). Cette association date le Maestrichtien moyen et supérieur, vraisemblablement le Maestrichtien supérieur.

Il apparaît que dans l'état actuel de nos connaissances, on doive fixer les attributions d'âge suivantes :

— Série du complexe de base.

a. Flysch finement lité à niveaux fortement chargés en manganèse, admettant vers le haut les schistes rouges et verts : Cénomanien-Turonien;

b. Flysch finement lité à dominante calcaire : Turonien-Sénonien inférieur.

— Série à dominante gréseuse : Campanien-Maestrichtien.

— Série à dominante calcaire : Maestrichtien.

— Série à dominante marneuse. Sa base est encore maestrichtienne. Cette série n'a fourni jusqu'à présent que des formes indubitablement crétacées jusque dans ses niveaux paraissant les plus élevés. La possibilité de la présence du Paléocène dans les niveaux terminaux ne peut être exclue.

Ces résultats, valables pour la nappe du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes franco-italiennes, doivent être étendus aux formations de Flysch à Helminthoïdes de l'Ubaye-Embrunais. L'individualité tectonique de la formation du Flysch à Helminthoïdes, définie dans lex Alpes maritimes en 1956 [3], fut reconnue par M. Latreille en 1957 [4] dans l'Embrunais. Le Flysch à Helminthoïdes de ce domaine (Flysch gréseux et grès de l'Embrunais des auteurs) ainsi débarrassé du Flysch noir briançonnais, est en tout point l'homologue de celui des Alpes maritimes. On doit à M. Latreille [4] la découverte de microfaunes crétacées dans cette formation et, ultérieurement, à D. Kherchove [5], celle d'un Inocerame. Ces données importantes, mais fragmentaires, n'ont pas permis de dégager dans ce domaine des faits stratigraphiques précis. Il apparaît cependant, à la lueur de l'identité flagrante entre les successions lithologiques des deux régions, que les données établies dans les Alpes maritimes peuvent être appliquées à l'Ubaye-Embrunais.

La nappe du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes et celle de l'Ubaye-Embrunais appartiennent donc à une grande nappe du Flysch à Helminthoïdes *s. l.* qui constitue un élément structural alpin de grande importance (cette nappe n'est vraisemblablement pas continue). L'affleurement de Flysch à Helminthoïdes du Galibier qui avait été considéré comme en place sur son substratum briançonnais, représente un témoin de l'extension de cette nappe au Nord de l'Ubaye-Embrunais. C'est aussi un jalon entre le Flysch à Helminthoïdes de ce domaine et les Flysch à Helminthoïdes des Préalpes du Chablais et romandes dont l'appartenance à cette même nappe se pose.

— Le Flysch à Helminthoïdes du Chablais ou son équivalent, le Plattenflysch des préalpes romandes est daté du Maestrichtien. Il serait pour certains [6] la suite stratigraphique du Flysch de la Simme d'âge Cénomanien-Sénonien inférieur dont il aurait été séparé tectoniquement. Si le Plattenflysch peut être parallélisé au point de vue faciès général à l'ensemble série à dominante gréseuse-série à dominante marneuse de même âge, le substratum qu'on lui octroie est très différent du complexe de base;

— Le Flysch à Helminthoïdes apparaissant dans la nappe du Niesen est aussi maestrichtien, mais l'âge du substratum qu'on lui attribue est controversé [7];

La coordination entre nos résultats et les données apportées dans le Chablais et en Suisse romande ne peut être réalisée directement. L'extension de la nappe du Flysch à Helminthoïdes *s. l.* à ce domaine ne peut constituer qu'une hypothèse de travail. Les variations de faciès mises en évidence au sein de la série du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes laisse supposer qu'entre cette région et la Suisse cette série a pu subir des variations de faciès considérables qui expliqueraient le manque d'homogénéité dans nos données. Il apparaît cependant que le problème des Flyschs à Helminthoïdes doit être traité dans l'ensemble de la chaîne alpine. C'est dans cet esprit que devra être envisagée l'origine de ces formations évoquée précédemment pour la seule nappe des Alpes maritimes (8).

(*) Séance du 28 novembre 1960.
(1) M. Lanteaume, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1956, p. 199-202.
(2) M. Lanteaume, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 115-123.
(3) M. Lanteaume, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1806.
(4) M. Latreille, *Thèse*, Grenoble, 1957.
(5) L. Moret, addendum *in* M. Gignoux, *Géologie stratigraphique*, 5e éd.
(6) J. Klaus, *Thèse*, Fribourg, 1953; E. Twerenbold, *Thèse*, Fribourg, 1955.
(7) R. B. Mc Connel, *Mat. Carte Géol. Suisse*, 1951, 95e livr.
(8) M. Lanteaume, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 651-674.

(*Laboratoire géologie générale, École des Mines.*)

GÉOLOGIE. — *Vues tectoniques sur la région d'Alger.*
Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des observations dans l'Est algérien m'ont amené, peu à peu, à concevoir une déformation globale de l'Afrique du Nord au cours du Plio-quaternaire ([1]). Cette tectonique récente ne met en œuvre que des décrochements peu spectaculaires mais, par effet cumulatif, elle prend une importance considérable. Je vais examiner ici l'accident transversal de la région d'Alger : ses conséquences locales d'abord, puis diverses conclusions d'une portée plus générale.

La dislocation envisagée passe par Teniet el Haad, à 135 km au Sud-Ouest d'Alger. Or elle se traduit là par une anomalie remarquable. Je le montre en m'appuyant sur les travaux de M. Mattauer ([2]). Les environs de Teniet correspondent à un bombement autochtone (Crétacé inférieur), cerné au Sud et à l'Ouest par des unités charriées durant le Miocène. Mais, à partir de Teniet au Sud-Ouest et sur plus de 20 km au Nord-Est de la ville, s'étend une zone étroite et très confuse, de 1 à 7 km de large. C'est une sorte de berceau enfoncé dans l'autochtone et comprenant, dans un grand désordre, tous les constituants géologiques des pays sud-telliens : dépôts autochtones ou parautochtones, nappes d'origine tellienne (au sens large), unités « ultra » sédimentées au Nord du domaine primitif de la « Chaîne calcaire » (flysch crétacé, Numidien), enfin du Miocène supérieur continental postérieur aux divers charriages. Ce berceau hétérogène de Teniet, Dutertre, etc. est séparé de son soubassement par une surface de contact anormal continue, surface recoupant toutes les discontinuités tectoniques internes du berceau, jalonnée par un liséré de Trias gypseux, interceptant au Sud de Marbot le Miocène postérieur aux nappes. Incontestablement, le berceau représente un accident identique, aux dimensions près, à celui que j'ai décrit au djebel Mesloula, au Sud de Bône. Il a été charrié sur plus de 20 km en direction du Sud-Ouest mais en entraînant ici ce qui était déjà de l'allochtone. Le charriage récent de Teniet est un charriage de charriages.

Contrairement à mes indications antérieures ([1]), l'accident de Teniet est dirigé vers Blida, et non pas vers Tipaza. D'autre part — et par analogie avec le Mesloula — il doit se superposer à un décrochement profond d'une amplitude analogue à celle du charriage. Or un tel mouvement paraît inscrit dans la géologie des environs d'Alger. Les plis atlasiques s'infléchissent au Sud-Ouest à proximité de Blida. L'axe de la Mitidja, à peu près rectiligne de Marengo à Boufarik, est déformé en baïonnette plus à l'Est. Le fait est apparent sur la carte au 200 000 ^{e} de L. Glangeaud et, plus encore, si l'on considère la répartition des anomalies gravimétriques minimales, anomalies trahissant les zones d'enfoncement maximal au

Plio-quaternaire [3]. Dans les deux cas — Atlas et Mitidja — les déplacements d'axes structuraux impliquent, semble-t-il, un entraînement d'une quinzaine de kilomètres en direction du Sud-Ouest.

J'ai évoqué ailleurs les relations probables entre les décrochements transversaux de la Berbérie et les séismes actuels. Or, comme l'indique J.-P. Rothé [4], la zone de Blida est particulièrement sujette aux tremblements de terre et Alger elle-même fut très endommagée en 1716.

Le décrochement profond et vivant de Blida doit décaler toutes les entités géologiques. Examinons la Chaîne calcaire. L'unité forme le Djurdjura et le Bou Zegza puis, après une interruption, se retrouve dans les lambeaux jurassiques du Marmoucha, près de Blida. Ne serait-ce pas un témoin de cette Chaîne calcaire qui constituerait, au-delà du décrochement, le Zaccar de Miliana ? L'hypothèse simplifierait la paléogéographie du Secondaire et, d'autre part, les sédiments primaires, triasiques et jurassiques du Zaccar ressemblent à ceux du Djurdjura. Mais il faudrait que le massif de Miliana soit une klippe et non pas un bombement autochtone. Or, d'après L. Gentil, le Jurassique du Zaccar — lorsqu'il n'est pas recoupé par des failles verticales — est souvent déversé à sa périphérie sur des sédiments plus récents. Et L. Glangeaud mentionne une écaille jurassique surmontant de l'Albien. Les monts du Chéliff sont peut-être, de Miliana à Lamartine, des témoins de la Chaîne calcaire.

L'hypothèse en appelle une autre, à l'Est d'Alger. L'écaillage intense du Djurdjura le différencie des structures assez simples du Chéliff. Le Djurdjura a été comprimé et refoulé vers le Sud sous la poussée d'une masse rigide. Il faudrait voir ainsi, dans le cristallin de Grande Kabylie, une unité tectonique particulière, postérieure au charriage de la Chaîne calcaire. Mais il y aurait alors, entre les deux domaines, une discontinuité majeure. Prenons les travaux d'E. Ficheur, J. Flandrin, J. Thiébaut. Au Nord et à l'Est du col de Chellata, les formations métamorphiques kabyles s'appuient anormalement contre tous les éléments primaires ou secondaires du Djurdjura. A 6 ou 7 km au Nord-Est ou au Nord du Lalla Khedidja (Tagengourt, Azerou Nsouf...), les gneiss œillés kabyles sont séparés mécaniquement des sédiments de la Chaîne calcaire. Dans la région de Dra-el-Mizan, le cristallophyllien paraît chevaucher le Tertiaire superposé au Djudjura et les contours de Ficheur impliquent même une demi-fenêtre de « Numidien », à 1 km au Nord de Boghni. Je crois, en définitive, à un front kabyle, d'origine tectonique, aboutissant vers l'Ouest à la bordure sud du Bou Arous, au Nord de Ménerville.

A son tour, cette notion d'un front kabyle, distinct du front de la Chaîne calcaire, permet de concilier certaines données jusqu'à présent contradictoires. Car, si les sédiments du Djurdjura ont pris naissance au Nord du littoral actuel — il y a des faciès « sud-telliens » à Dellys —, le cristallin kabyle, lui, s'enfonce en profondeur avant d'atteindre la mer. La dissociation tectonique des deux domaines élimine l'obstacle. La Grande

Kabylie s'est déplacée tangentiellement après le charriage de la Chaîne calcaire mais, si elle est chevauchante au Sud, elle n'a subi qu'un mouvement d'une amplitude relativement faible (une vingtaine de kilomètres sans doute).

La paléogéographie s'éclaire elle aussi. On sait, grâce à M. Durand Delga, que la ride de la Chaîne calcaire se trouvait nécessairement au Sud d'un bassin géosynclinal, bassin où s'accumulèrent le flysch compréhensif du Crétacé, l'Éocène et l'Oligocène « ultra », la série numidienne. Au Sud de la Chaîne calcaire, les anciennes zones géographiques me semblent se répartir tout naturellement. D'abord un bassin correspondant en partie aux nappes sud-telliennes (flysch albo-aptien de L. Glangeaud, flysch sénonien à microbrèches...). Puis, vers l'emplacement de la côte actuelle, le bombement du Primaire kabyle, revêtu localement d'Oligocène transgressif (Aïssa Mimoun). Enfin, le grand bassin de l'autochtone berbère et des unités sud-telliennes inférieures.

Et ceci m'amène aux stades de l'évolution tectonique depuis le Néogène. Tous les travaux sur l'Afrique du Nord me semblent établir l'âge miocène des diverses nappes : unités sud-telliennes, Chaîne calcaire, unités « ultra ». L'ordre d'empilement des complexes charriés respecte l'ancienne répartition des zones géographiques. Vers la fin du Miocène, le bourrelet kabyle est poussé vers le Sud, il détermine à son front des écaillages et des encapuchonnements. Au Plio-quaternaire, la tectonique des décrochements cumulatifs transverses se superpose à de nombreux mouvements verticaux.

Les vues précédentes concernent la région d'Alger. Mais, si elles s'accordent avec les découvertes de L. Glangeaud, elles me paraissent s'harmoniser aussi avec les observations plus récentes de M. Durand Delga et M. Mattauer dans le Rif marocain. Et, d'autre part, elles s'adapteraient au Constantinois : la Chaîne calcaire est séparée du domaine kabyle, du Sidi Driss à Gastu; le Safia serait une fenêtre entre la Chaîne calcaire au Sud et le cristallin parautochtone de l'Edough à l'Est; le Filfila enfin apparaîtrait sous le chevauchement kabyle.

Pour conclure, je souligne trois points. L'analogie structurale des massifs kabyles et des massifs cristallins de l'Aar dans les Alpes suisses (Mettenberg, Jungfrau) : leur chevauchement est postérieur à l'arrivée des nappes ultrahelvétiques (5). L'insertion facile de la paléogéographie algérienne dans le schéma très clair de J. Aubouin sur les géosynclinaux. L'intérêt pratique des décrochements transversaux pour l'étude des séismes.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2799 et 250, 1960, p. 884.

(2) M. Mattauer, *Carte de Teniet* et *Publ. S. C. G. Algérie*, n° 17, 1958.

(3) J. Lagrula, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 4e série, n° 2, 1951.

(4) J.-P. Rothé, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 4e série, n° 3, 1950.

(5) Une telle analogie a été pressentie par P. Fallot pour le Rif.

(*Laboratoire de Géologie, Collège de France.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte du Bajocien dans le Boulonnais.* Note (*) de M. **Antoine Bonte**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Un sondage récent a traversé à Boulogne-sur-Mer, sous le Bathonien, des formations marines assimilables au Bajocien des Ardennes.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons posé deux jalons nouveaux marquant approximativement la limite d'extension du Bajocien sur la bordure nord du bassin de Paris.

Récemment un forage profond exécuté pour le compte des Aciéries de Paris et d'Outreau, dans leur nouvelle usine du quai minéralier du port de Boulogne-sur-Mer, a apporté des documents importants sur les couches de base du Jurassique dans cette zone extrême du bassin. Après avoir traversé toutes les formations connues à l'affleurement, à la recherche de l'eau du Bathonien, la sonde a rencontré au-dessous des calcaires classiques de la région de Marquise des formations marines inconnues jusqu'ici.

L'étude détaillée des documents apportés par ce forage fera l'objet de travaux ultérieurs dans le cadre de l'analyse des microfaciès du Jurassique boulonnais. Il ne sera question ici que de la partie inférieure du forage qui a été carottée au carottier double diamant, dans d'excellentes conditions, à partir de la tête du Bathonien située à 228,50.

La coupe du Dogger peut se schématiser comme suit :

228,50 à 234,00 : calcaires marneux gris et à débris organiques, séparés par des lits marneux noirs assez épais;
234,00 à 236,00 : calcaire grumeleux pseudoolithique et à débris organiques dans une pâte marneuse, coupé de lits marneux;
236,00 à 250,45 : calcaire pseudoolithique du type Oolithe de Marquise, avec des alternances claires et foncées; au sommet de cette division le calcaire présente sur 2 m de hauteur des perforations remplies de la roche susjacente;
250,45 à 258,55 : calcaire microdétritique en alternances plus ou moins marneuses;
258,55 à 259,60 : marne compacte gris foncé à *Ostrea sowerbyi* et calcaire marneux bariolé gris foncé-gris clair avec, à la base, deux lits de lumachelle marneuse à *Ostrea sowerbyi*;
259,60 à 265,45 : bioherm à Polypiers dans des calcaires variés : calcaire blanc ou jaunâtre, calcaire oolithique plus ou moins noduleux, puis calcaire noduleux parcouru de lits onduleux de marne noire;
265,45 à 281,20 : calcaires oolithiques et gréseux de types variés, à stratification entrecroisée, coupés de lits marneux, devenant plus gréseux à la base; une intercalation marneuse à Entroques à 270;
281,20 à 289,50 : calcaire franchement gréseux et grès marneux gris foncé;
289,50 à 294,95 : sable argileux (non carotté) et grès ligniteux et pyriteux;
294,95 à 296,70 : marnes et marno-calcaires conglomératiques gris foncé à Bélemnites, très mal carottés;
296,70 à 298 (fin) : argile pyriteuse claire à grain très fin et à menus débris végétaux, coupée de filets gréseux blancs psammitiques.

Dans cette série on peut reconnaître jusqu'à 259,60 (épaisseur 31,10) un ensemble dont les faciès sont intermédiaires entre ceux des affleurements de la région de Marquise d'une part, et ceux des forages de la région de Doullens et des affleurements de la région d'Hirson-Mézières, d'autre part.

Au-delà et jusqu'à 289,50 (épaisseur 29,90) il s'agit de formations totalement inconnues dans la région, mais qui avaient fait une timide apparition au sondage de Vermandovillers entre le Bathonien et le socle [1]. La comparaison avec les faciès du Dogger des Ardennes [2] permet d'y reconnaître, sous les Marnes à *O. sowerbyi* (homologues des Marnes à *O. acuminata*), les calcaires à Polypiers, puis un ensemble oolithique, pseudoolithique et détritique qui rappelle la base du Dogger dans les régions plus orientales.

Enfin de 289,50 à 298, les sables, grès et marnes représentent le Lias dont la présence avait déjà été signalée par M. P. Pruvost [3].

Dans ces conditions, on peut dès à présent établir, au moins de façon provisoire, les divisions suivantes, au sein des premières couches marines et par comparaison avec les faciès connus qui sont rappelés entre parenthèses :

228,50 à 234,00 : Bathonien supérieur (Cornbrash de Marquise-Le Wast);
234,00 à 236,00 : Zone de passage (sondages de la région de Doullens);
236,00 à 250,45 : Bathonien moyen (calcaire de Marquise);
250,45 à 258,55 : Bathonien inférieur (sondages de la région de Doullens);
258,55 à 259,60 : Bajocien supérieur à *O. sowerbyi* (région de Marquise-région de Mézières);
259,60 à 294,95 : Bajocien moyen et inférieur au sommet duquel on reconnaît le Bioherm à Polypiers de 259,60 à 265,95 (région de Mézières);
294,95 à 296,70 : Lias marin (région de Mézières);
296,70 à 298,00 (+) Infralias (région de Marquise).

Une fois de plus le golfe du Boulonnais apparaît comme quelque chose d'assez extraordinaire du point de vue paléogéographique. Sur une superficie aussi réduite le Lias, de faible extension, y atteint localement des épaisseurs importantes [3]; le Bajocien, dont on ignorait jusqu'ici l'existence, atteint à Boulogne la même épaisseur de 30 m que le Bathonien, alors que celui-ci n'a à Marquise qu'une vingtaine de mètres.

Ces changements rapides d'épaisseur, joints aux variations de faciès qui rappellent, tantôt les influences orientales, tantôt les influences occidentales, accusent davantage la perturbation signalée depuis longtemps par M. P. Pruvost [4] dans l'évolution géographique du bassin de Paris qui, après avoir subi depuis le Permien les influences orientales, s'abaisse progressivement vers l'Ouest pour s'ouvrir définitivement au Bathonien vers le domaine atlantique.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) A. Bouroz et A. Bonte, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2556.

(2) A. Bonte, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 42, n° 205, 1941, p. 115, 142 et tableau C, p. 148.

(3) P. Pruvost, *Ann. Soc. géol. Nord.*, 47, 1922, p. 32 et A. Bonte, *ibid.*, 61, 1936, p. 122.

(4) E. Leroux et P. Pruvost, *Ann. Soc. géol. Nord.*, 60, 1935, p. 70; A. Bonte, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 42, n° 205, 1941, p. 270.

(Laboratoire de géologie appliquée, Faculté des Sciences de Lille).

GÉOLOGIE. — *Eléments nouveaux pour la datation du niveau tyrrhénien de* 20 m *de la région de Nice-Monaco.* Note (*) de MM. **Jean-J. Blanc**, **Henry de Lumley** et **Étienne Octobon**, présentée par M. Jean Piveteau.

Des recherches récentes dans la grotte du Lazaret à Nice, montrent que le niveau tyrrhénien de 20 m de la région de Nice-Monaco est antérieur à l'Acheuléen moyen.

Les feuilles dans la grotte du Lazaret ont permis de découvrir une industrie paléolithique dans des sédiments cryoclastiques rissiens manifestement en place : couches litées de très faible épaisseur, croûtes bréchoïdes concrétionnées, planchers stalagmitiques, niveaux altérés, corrosion homogène dans une même couche, ossements fragiles (omoplates, bréchets) conservés parfois en connexion. Cette industrie est un Acheuléen moyen où dominent les bifaces, souvent lancéolés, taillés, soit au bois, soit à la pierre. Signalons la présence de nombreux *chopping-tools* (tranchoirs bifaces) la plupart du temps sur galets plats, de quelques racloirs typiques et l'absence du débitage levallois. La faune comprend le Cerf, le Bouquetin, le Bœuf primitif, le Cheval, le Daim, le Loup, le Renard, la Panthère, le Lynx, l'Ours brun, le Sanglier, le Lapin, des petits rongeurs, le grand Corbeau, la petite Outarde, la Canepetière et la Perdrix Gambra ([1]). Notons la découverte de deux dents humaines (canine inférieure droite d'adulte et incisive centrale supérieure gauche de lait).

Nos recherches récentes nous ont permis de retrouver et d'explorer le puits signalé par E. Rivière en 1881, devant la grotte Lympia (Locus VIII du Lazaret). Nous avons pu constater que l'ensemble des niveaux acheuléens repose sur une couche de galets de près de 2 m d'épaisseur. La surface de ces derniers se trouve à une altitude de 20,40 m au-dessus de la mer.

Le problème initial fut alors de savoir s'il s'agissait du témoin d'un niveau marin quaternaire ou du remplissage de cavités karstiques par des galets d'origine fluviatile (delta du Var, par exemple). La présence de trous de lithodomes, de fossiles marins et la rareté des galets en roche étrangère aux parois de la grotte (calcaire dolomitique jurassique) montrent qu'il s'agit d'un niveau déposé par la mer.

Cette certitude étant acquise, il fallait déterminer à quelle altitude se trouvait la surface de la mer lors de la mise en place des galets. La relative abondance de mollusques de faible profondeur (*Bittium reticulatum*, *Rissoa similis*), la présence de *Melaraphe neritoïdes* qui vit dans la zone des embruns et de quelques gastéropodes terrestres (*Hyalinia* sp.), prouvent que ce dépôt est littoral. Les trous de lithodomes sont dus à *Lithophaga lithophaga* qui se fixe dans les fonds peu profonds et plutôt obscurs (grottes littorales).

La sédimentologie vient confirmer ces observations. L'étude granulométrique des sédiments met en évidence un matériel peu évolué, caractéristique des dépôts littoraux ou peu profonds, en mer agitée (courbe granulométrique de type parabolique). Les galets (indice d'aplatissement : 2,02; indice de dissymétrie : 0,64) correspondent à un dépôt dans une zone très agitée (marmites de géants, grottes littorales). Enfin la présence de nombreux éléments anguleux (10 %) arrachés aux parois de la grotte et la présence de gros gastéropodes et de pélécypodes concassés et faiblement roulés (broyés par de gros éléments rocheux) confirment ces observations.

Le niveau de galets situé à la base du remplissage de la grotte du Lazaret se serait donc déposé dans une mer peu profonde, sous 1 ou 2 m d'eau au plus. Le niveau marin correspondant se situerait donc entre 21 et 23 m d'altitude absolue ([2]).

Les remarquables travaux de MM. E. Bonifay, P. Mars et G. Iaworsky ont récemment démontré qu'il existait, dans la région de Nice à Monaco, les témoins de trois niveaux marins aux altitudes de 80-100 m, 20-23 m et 10-15 m, correspondant respectivement au Paléotyrrhénien, à l'Eutyrrhénien (Tyrrhénien d'Issel ou Tyrrhénien typique) et au Néotyrrhénien. Par son altitude, le niveau de graviers du Lazaret correspond manifestement au Tyrrhénien typique; or, il était en général admis que l'Eutyrrhénien, datait dans notre région, du Riss-Wurm ([3]).

La stratigraphie du Lazaret démontre que ce niveau est en fait antérieur à l'Acheuléen moyen manifestement rissien. Le niveau tyrrhénien typique, dans la région de Nice, doit donc être vieilli et rapporté, soit au Mindel-Riss, soit à un interstade ancien du Riss, à moins qu'il existe deux niveaux de 20 m : l'un anté-rissien, l'autre Riss-Wurm.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) La présence d'un éléphant a été signalée par E. Rivière, qui n'a pu le déterminer. Des fragments de diaphyse, recueillis dans le Locus VIII, paraissant se rapporter à un individu de très grande taille, sont à l'étude.

([2]) Cette différence d'altitude entre la plage actuelle et la plage tyrrhénienne, peut résulter, en partie et peut-être même en totalité, de mouvements tectoniques, car nous sommes, à Nice, à l'extrémité sud de la chaîne alpine.

([3]) La variété des espèces découvertes dans ce niveau est, jusqu'à présent, assez restreinte. Nous n'avons pas encore rencontré les espèces caractéristiques de la faune chaude sénégalienne. Citons *Melaraphe neritoïdes* Linn. 1767; *Bittium reticulatum* da Costa 1799; *Rissoa similis* Scacchi 1836; *Spondylus gæderopus* Linn. 1767; *Nassa ferussacei* et parmi les foraminifères : *Cibicides lobatulus* Walker et Jacob; *Elphidium crispum* L.; *E.* cf. *advenum* Cushm.; *Bolivina dilatata* Reuss.; *Bulimina* sp.; *Gypsina vesicularis* P. et J.; *Discorbis globularis* d'Orb.; *D.* sp.; *Globigerina inflata* d'Orb.; *G.* sp. *Orbulina universa* d'Orb.; *Quinqueloculina* sp.; *Triloculina* cf. *trigonula* Lamarck; *Streblus beccarii* L.; *Textularia sagittula* Defr. Nous avons remarqué sur les galets des trous de *Lithophaga lithophaga* L.; des traces d'algues calcaires et des trous de Cliones.

M. J. Picard a bien voulu déterminer les Mollusques et Mme J.-J. Blanc s'est chargée des Foraminifères.

(*Laboratoire de Paléontologie, Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge des formations carbonifères de Fresneda (Sierra de la Demanda. Province de Burgos, Espagne)*. Note (*) de M. **Michel Colchen**, transmise par M. Gaston Delépine.

La carte géologique au 1/400 000e de la région de Burgos (1956) indique la présence, au Nord de la Demanda, de quelques affleurements carbonifères rapportés au Stéphanien. Les formations conglomératiques schisto-gréseuses et calcaires situées au Sud de Fresneda de la Sierra ont été d'abord considérées comme miocènes par W. Schriel (1), puis attribuées au Carbonifère par R. Aitken (2). Cet auteur les rattache avec réserves au Namurien inférieur, se basant sur la présence de *Meekella*, brachiopode du groupe des Strophoménidés. Or, nous venons de récolter une flore et une faune qui permettent de fixer désormais l'âge de ces formations.

Celles-ci s'observent bien au Sud de Fresneda, dans la vallée du Rio Tiron. Fortement redressées (pendages de l'ordre de 70 à 80° Sud), elles reposent en discordance angulaire sur des grès et schistes cambriens (pendage Nord 40°) et sont suivies par les conglomérats de base du Trias.

Partant du contact avec le Cambrien, au Sud, et remontant vers le Nord, la coupe est la suivante :

A. *Formation conglomératique*, discordante sur le Cambrien, constituée de galets essentiellement gréseux, rubéfiés, dont le diamètre, qui peut atteindre 1 m près du contact Cambrien, diminue en montant dans la série (puissance : 100 m).

B. *Grès et schistes gréseux micacés* (30 à 40 m) en bancs alternants, débutant par un niveau de grès micacés en plaquettes, livrant à la partie supérieure une *flore* assez riche. M. P. Corsin, qui a examiné nos échantillons, y a reconnu : *Pecopteris* cf. *volkmanni* Sauveur, *Pecopteris lobulata*, *Pecopteris miltoni* Artis, *Linopteris sub-brongniarti* Grand'Eury, *Linopteris munsteri* Eichwald, *Mariopteris sauveuri* (Brongniart) Stur, *Sphenophyllum cuneifolium* Stenberg, *Alethopteris* cf. *corsini* nov. sp. (P. Corsin *in litt.*).

C. *Conglomérats*, dont les galets d'un diamètre inférieur à ceux de la série A, sont réunis par un ciment détritique de schistes et grès micacés, fortement rubéfié (25 m).

D. *Formation conglomératique*, alternant avec des bancs gréso-schisteux, galets de taille plus petite (50 m).

E. *Formation gréseuse et schisto-gréseuse* (100 m) débutant par des grès en bancs de 40 cm d'épaisseur, suivie par des schistes gréseux micacés et des grès livrant une *faune marine* de brachiopodes, échinodermes et des débris végétaux : fragments de tiges flottées indéterminables. Cette faune a été soumise à Mgr G. Delépine qui a reconnu les espèces suivantes : Parmi les plus fréquentes : *Productus (Dictyoclostus) gruenewaldti* Krotov, *Productus* cf. *semireticulatus*, var. *hermosanus* Girty. Une autre forme semble

apparentée à *Productus* (*Dictyoclostus*) *americanus* Dunbar et Condra. Enfin ont été trouvés également : *Productus gallatinensis* Girty, *Marginifera* cf. *wabashensis*, *Pustula* cf. *elegans* Mc. Coy et de nombreux Spiriféridés appartenant à l'espèce *Spirifer* (*Brachythyrina*) *strangwaisi* Verneuil.

A la partie supérieure de cette formation les bancs gréseux sont plus minces. Ils alternent toujours avec des schistes micacés à nodules noirs sans fossiles.

F. *Calcaires dolomitiques bleu foncé*, légèrement gréseux, très riches en restes d'encrines, de brachiopodes et montrant quelques sections de foraminifères indéterminables. Ils alternent ensuite avec des schistes gris bleu.

G. Le passage entre les séries précédemment décrites et les conglomérats de base du Trias se fait par des formations *schisto-gréseuses rouges et bleues*. Bien que leur pendage général semble différent de celui des formations précédentes, ils paraissent concordants avec les conglomérats triasiques sus-jacents et il n'est pas possible d'affirmer qu'il s'agit là d'une discordance stratigraphique plutôt que d'un étirement tectonique. Avec R. Aitken, je rattacherais plutôt ce niveau au Carbonifère [3].

L'examen des faciès, des flores et des faunes ainsi décrits modifie et précise nos idées quant à l'âge de ces formations, et à leurs relations avec les formations carbonifères des Asturies.

La plupart des espèces trouvées à Fresneda sont fréquentes d'après P. Corsin, dans les bassins houillers du Nord de la France et Sarro-Lorrain [4] où leur répartition verticale est connue avec précision. Ainsi : *Pecopteris volkmanni* et *P. lobulata* sont communs dans le Westphalien B et C; *P. miltonni*, dans le Westphalien C (assise de Sulzbach du Bassin sarrolorrain); *Linopteris sub-brongniarti*, s'étend depuis le Westphalien A supérieur (faisceau de Modeste) jusqu'au Westphalien C. *Sphenophyllum cuneifolium*, dans le Westphalien B et C, *Mariopteris sauveuri*, connu dans l'assise d'Anzin (faisceau de Meunière), est très abondant dans l'assise de Bruay et serait, selon Mme P. Danzé-Corsin, caractéristique du Westphalien B supérieur et Westphalien C. Enfin *Linopteris munsteri* est commun à la base du Westphalien C dans le Nord de la France. Il y a donc tout lieu de considérer les formations carbonifères de Fresneda comme Westphaliennes et, de façon plus précise, comme représentant la partie moyenne du Westphalien (Westphalien B-C).

D'autre part, les indications apportées par les brachiopodes, bien que moins précises, donnent aussi un âge carbonifère moyen, d'après Mgr. Delépine Ainsi *Spirifer strangwaisi* est une espèce caractéristique du Moscovien de Russie [5], et est connu en Chine jusque dans les séries de Tauyan, séries de transition entre le Moscovien et l'Ouralien; *Productus gruenewaldti* a été trouvé [6] en Chine à la partie inférieure du Moscovien, dans le Carbonifère de l'Oural en Russie, et c'est une espèce caractéristique des « Spiriferenschichten » des Alpes carniques, qui sont d'âge Moscovien supérieur. *Productus americanus* a été trouvé à la base du Westphalien C dans le terrain houiller

de la Belgique (6) et dans l'assise de Lena (7) des Asturies (Westphalien B et C); enfin *Marginifera wabashensis* est présent dans le niveau des Moines aux États-Unis, soit Westphalien A et B.

L'étude de la série de Fresneda met en évidence des mouvements de transgressions et de régressions marines; il est intéressant de rapprocher ceci de ce qu'on sait des formations carbonifères des Asturies, situées au Nord-Ouest. M. G. Delépine a notamment attiré l'attention sur l'absence de conglomérats à la base de ces formations, celles-ci étant essentiellement calcaires. A Fresneda, au contraire, les faciès détritiques dominent. Le banc calcaire F, bien que constant, ne dépasse pas 10 m de puissance.

On peut ainsi penser que la mer carbonifère, transgressant sur l'emplacement actuel de la Demanda, était une dépendance de la Mésogée installée dans les Asturies depuis le Viséen et est arrivée ici plus tardivement. La présence de formations conglomératiques et détritiques suggère aussi l'existence, non loin de ces lieux, de terres émergées dont l'érosion serait la source de ces dépôts.

Ainsi se trouvent précisés, d'une part l'âge des formations carbonifères de Fresneda (sommet du Westphalien B et Westphalien C) et, d'autre part, quelques détails relatifs à la paléogéographie de la Mésogée carbonifère dans le Nord de la Péninsule ibérique.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) W. Schriel, *Die Sierra de la Demanda und die Montes Obarenes* (*Abh. Ges. Wiss.*, Gottingen, 1930).

(2) R. Aitken, *Geol. Mag.*, 79, 1942, p. 33.

(3) Ajoutons que les formations houillères productives qu'on peut observer plus à l'Ouest, dans la région de Valmala et d'Alarcia, se situeraient stratigraphiquement au-dessus du banc calcaire F, mais elles n'affleurent point ici. Ces formations productives ont livré une flore abondante analogue à celle ici décrite, avec notamment *Linopteris sub-brongniarti* et *Linopteris munsteri*.

(4) P. Corsin, *Guide paléontologique dans le terrain houiller du Nord de la France*, Lille, 1932.

(5) G. Delépine, *Mém. Acad. Sc.*, 3e série, 66, 1943, Paris.

(6) F. Demanet, *Mém. Musée d'Hist. Nat. de Belgique*, n° 101, 1943.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Précisions sur le Crétacé et le Nummulitique du massif des Bornes (Haute-Savoie).* Note de M. **Daniel Dondey**, transmise par M. Léon Moret.

Le flanc occidental du synclinal de Thônes montre d'importantes réductions d'épaisseur du Crétacé supérieur et même de l'Albien qui peut disparaître totalement ou n'être représenté que par de rares témoins glauconieux très oxydés. Les conditions paléogéographiques sont précisées par la découverte d'une phase de plissement antépriabonienne de direction générale Est-Ouest.

On sait depuis les travaux de M. Lugeon (1900) que d'importantes lacunes de l'Albien peuvent être rencontrées dans le domaine helvétique des Bornes. Elles se traduisent par la transgression directe du Crétacé supérieur sur l'Urgonien et L. Moret (1934), ainsi que E. Parejas (1938) ont pu montrer que leur distribution grossièrement linéaire s'accompagnait de couches rouges dans le Crétacé supérieur, interprétées alors, sans hésitation, comme les produits de lessivages de terrains latéritiques formés aux dépens de terres émergées proches. Reprenant l'ensemble de ces observations, E. Parejas (1938) était conduit à admettre l'existence d'un « bombement axial antépriabonien se retrouvant sur l'axe de la poussée qui a soulevé le promontoire des Bornes et le bombement principal du Salève ».

J'ai été amené, dans le cadre d'une thèse sur la zone ultra-helvétique, les Klippes préalpines de Savoie et leur soubassement, à reprendre l'étude stratigraphique et tectonique des Bornes et à préciser en particulier les rapports des terrains crétacés avec le Nummulitique.

L'Albien offre l'exemple, sur le flanc occidental du synclinal de Thônes, d'importantes variations d'épaisseur qui conduisent à sa disparition presque complète aux abords de la Tournette ainsi qu'à la Perrière, au voisinage de Saint-Jean-de-Sixt. Une réduction solidaire, et plus accusée encore du Crétacé supérieur, provoque une lacune totale de celui-ci depuis le Villard-sur-Thônes jusqu'au roc de Charmieux et à l'Arbelay au Nord de Grand-Bornand.

Les examens lithologiques et micrographiques permettent de préciser les conditions paléogéographiques de cette région.

L'abondance des éléments détritiques, auxquels s'ajoute de la glauconie, à l'Aptien supérieur, liée à la présence de couches rubéfiées observées à la surface de l'Urgo-Aptien, entre les chalets de la Colombière et Montarquis, conduisent à admettre l'apparition, dès cette époque, de courants sous-marins susceptibles de transporter au loin le matériel détritique. La région de la Perrière se singularise dès l'Aptien avec l'important dépôt de grès et de sable que ne sépareront par la suite des calcaires priaboniens que de rares et sporadiques témoins de grès rouges dont la richesse en glauconie, partiellement hématisée, les rapproche de l'Albien.

A la sédimentation marno-gréseuse albienne, succède avec la transgression cénomanienne, qui provoque le remaniement d'une fraction des sédiments albiens, un brusque approfondissement qu'on verra se réduire à nouveau au cours du Campanien et du Maestrichtien.

Ce schéma d'une sédimentation continue jusqu'au Priabonien doit être localement modifié. La présence de couches rouges dans le Crétacé supérieur, ainsi que la teinte identique des grès de la Perrière, révèlent de très violentes oxydations locales. Les réductions d'épaisseur ou les lacunes fréquentes du Crétacé supérieur et de l'Albien prouvent que ces terrains ne se sont pas déposés ou ont été érodés avant le dépôt du Priabonien. On peut en effet observer au Sud de Grand-Bornand, au Replain, des goulets d'érosion au sein des grès albiens, dans lesquels s'incrustent les calcaires à petites Nummulites. J'ai, d'autre part, découvert au Nord de Grand-Bornand des galets albiens directement repris par la base du Priabonien.

Peut-être est-il possible d'interpréter ces résultats à la lumière des travaux de L. W. Collet (1943) ([4]) qui, dans la nappe de Morcles, a précisé l'âge probablement Lutétien inférieur, de niveaux de Sidérolithique, comme les conséquences d'une émersion entre l'Albien et le Priabonien.

L'analyse structurologique statistique de ces terrains m'a, en outre, permis de mettre en évidence, dans les régions de Grand-Bornand et du col de la Colombière, l'existence d'une véritable phase de plissement qui provoque une discordance angulaire du Priabonien sur le Crétacé supérieur ou l'Albien. Ces deux derniers terrains, en effet fortement plissés, ont été irrégulièrement érodés et le dépôt des calcaires à petites Nummulites a dû épouser les caprices de ces anciens reliefs. Cette phase tectonique est antérieure au Priabonien, mais postérieure au Campanien-Maestrichtien, daté par une faune de *Globotruncana linnei* découverte dans les assises supérieures des terrains plissés.

Les mesures mettent en relief une curieuse divergence de direction des deux phases tectoniques, antépriabonienne et alpine, ici presque perpendiculaires : le plissement des terrains crétacés s'accomplit en effet selon une direction Est-Ouest, alors qu'on retrouve, avec les calcaires à petites Nummulites, l'orientation Nord-Nord-Est — Sud-Sud-Ouest, typique de l'Alpin.

On ne peut s'empêcher de songer, en évoquant cette phase de plissement, aux mouvements « arvinche » de R. Barbier (1948-1956) ([5]) dans la zone ultradauphinoise au Nord du Pelvoux ainsi qu'à la tectonique antésénonienne du Dévoluy qui ne diffère des plis de Savoie que par une sorte de retard tectonique de ces derniers. La stratigraphie fine, ainsi que la tectonique des massifs savoyards des Bornes et des Bauges, dont l'étude est actuellement en cours est trop mal connue encore pour qu'on puisse impunément tenter une synthèse à ce sujet.

(1) M. Lugeon, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 11, n° 77, 1900.
(2) L. Moret, *Mém. Soc. géol. France*, n° 22, 1934.
(3) E. Parejas, *Rev. Fac. Sc., Univ. Istambul*, 3, fasc. 2, 1938.
(4) L. W. Collet, *Mat. Carte Géol. Suisse*, 79e livre, 1943.
(5) R. Barbier, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 6, 1956, p. 355.

(*Laboratoire de Géologie et de Minéralogie,
Faculté des Sciences, Grenoble.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Observations sur une Note récente de M. A. Rivière et Mlle S. Verhnet* (1). Note (*) de MM. **Germain Sabatier** et **Wladimir D. Nesteroff**, présentée par M. Jean Wyart.

La raie très faible à 7 Å qu'on observe, après traitement acide, dans les diffractogrammes des boues bleues méditerranéennes peut s'expliquer par la présence d'une très faible quantité de kaolinite.

Dans une Note récente M. Rivière et Mlle Verhnet reviennent sur le problème de la composition minéralogique des vases bleues méditerranéennes, auquel nous avons, de notre côté, consacré quelques travaux (2), (3).

Nous avions montré que la fraction argileuse de ces vases est essentiellement formée d'illite (environ 90 %) associée à une faible quantité de chlorite (environ 10 %). Nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire de modifier cette détermination, la présence de ces deux minéraux ne faisant aucun doute, dans nos échantillons, puisque les diffractogrammes montrent des raies à 10 et 14 Å persistant après chauffage à 550° C.

Reste l'interprétation à donner de la raie voisine de 7 Å. Cette raie s'explique d'abord par la présence de la chlorite et, comme il est normal dans ce cas, elle est affaiblie par ébullition du produit dans l'acide chlorhydrique 2 N; toutefois, ce traitement n'arrive pas à la faire disparaître complètement. M. Rivière et Mlle Verhnet ont bien constaté ce fait, et nous l'avons nous-même observé tant sur nos échantillons, comme on peut le voir sur le diffractogramme publié dans le travail précédemment cité (3), que sur un échantillon que nous a communiqué M. Rivière.

M. Rivière et Mlle Verhnet montrent que cette raie paraît devoir s'expliquer par la présence d'une très petite quantité de kaolinite, qu'ils estiment inférieure à 3 %. Nous sommes tout disposés à accepter cette interprétation. La kaolinite existe en abondance dans certains sédiments marins où elle peut être mise en évidence par plusieurs méthodes (4); il est naturel qu'on la trouve aussi dans les sédiments méditerranéens, mais c'est alors en quantité si faible que son identification est délicate.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2056.

(2) W. Nesteroff, A. Hinterlechner et G. Sabatier, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 81, 1958, p. 72.

(3) H. Ngoc Can, W. Donoso et G. Sabatier, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 82, 1959, p. 380.

(4) B. C. Heezen, W. Nesteroff et G. Sabatier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 410.

(*Laboratoire de Minéralogie*, 1, *rue V.-Cousin, Paris.*)

AÉRONOMIE. — *L'émission atmosphérique des raies D du sodium observée pendant le jour.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Blamont** et **Thomas Donahue**, présentée par M. André Danjon.

La lumière dont on veut étudier le spectre excite la résonance optique d'une cuve à sodium, après avoir traversé un filtre interférentiel de bande passante 50 Å centrée sur les raies D. L'intensité de la lumière sortant de la cuve à angle droit de la direction d'observation est mesurée par un photomultiplicateur. Lorsque la cuve est froide, l'intensité mesurée I_0 provient de réflexions parasites dans l'appareil; elle est donc proportionnelle

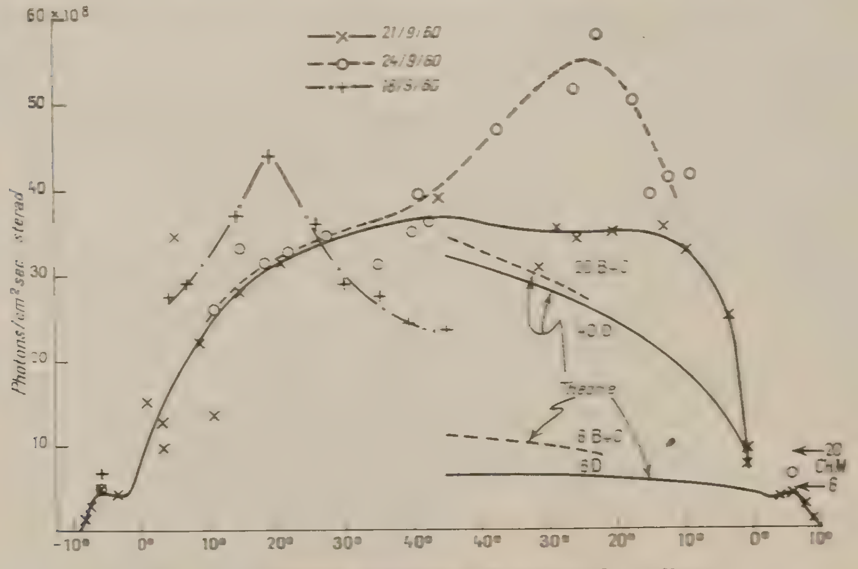


Fig. 1. — Intensité attribuée à l'émission du sodium en fonction de la hauteur du Soleil.

L'échelle des ordonnées correspond au calibrage de l'appareil pour des quantités égales de sodium pendant le jour et le crépuscule. Les courbes théoriques sont celles de Brandt et Chamberlain et de Donahue pour des couches contenant 10 fois le nombre indiqué d'atomes par centimètre carré. Les flèches indiquent les intensités crépusculaires calculées par Chamberlain, Hunten et Mack.

à l'intensité incidente dans une bande de 50 Å. Lorsque la cuve est portée à la température de 150° C, l'intensité mesurée en plus de I_0, I_1, est proportionnelle à l'intensité incidente dans une bande d'environ 10^{-2} Å autour des raies D. Un champ magnétique H perpendiculaire aux directions d'excitation et d'observation déplace la résonance par effet Zeeman. L'intensité mesurée en plus de I_0 est alors proportionnelle à l'intensité incidente dans une bande de même largeur mais à une distance des raies D proportionnelle au champ. Nous écrirons I_2, I_1, l'intensité mesurée pour H = 2 000

et 4 000 Oe. L'appareil ne fournit pas un vrai spectre par suite de l'enchevêtrement des composantes Zeeman et de la diffusion et l'absorption de la lumière dans la cuve.

Cette méthode est employée pour mesurer l'intensité de l'émission crépusculaire du sodium [1]. Au crépuscule la raie d'émission est assez fine pour qu'avec H = 4 000 Oe, l'intensité de la résonance diminue, et la quantité positive ($I_0 — I_4$) mesure l'intensité de l'émission atmosphérique. Pendant le jour le ciel diffuse la lumière solaire dont le spectre présente autour des raies D une raie d'absorption et la quantité ($I_0 — I_4$) devient négative. Notre échec de la détection de l'émission pendant le jour à l'altitude de 14 km [2] provient de ce que nous mesurions ($I_4 — I_0$) et non I_4 ou I_0 ce qui n'était pas possible en avion.

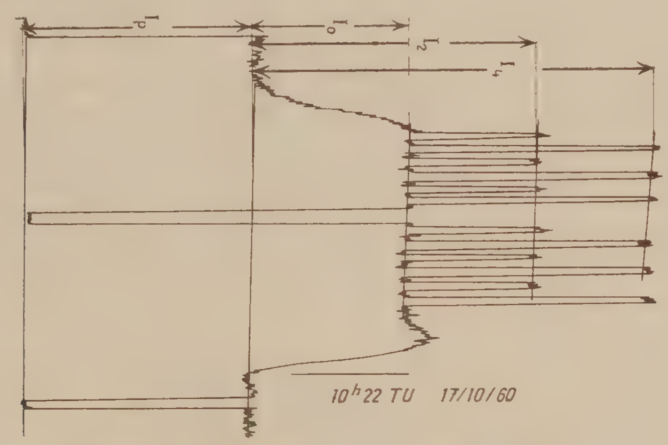


Fig. 2. — Exemple d'une mesure le 17 octobre 1960 à 10 h 22 m T. U.

Reprenant les expériences en septembre 1960 à l'Observatoire de Haute-Provence, à l'occasion d'une étude de la Lune, nous avons établi les faits suivants :

1° Si le ciel ne diffusait que la lumière solaire, le rapport $R = I_0/I_4$ pour le ciel devrait être peu différent de la valeur 0,42 obtenue par observation directe avec notre méthode du soleil à midi — et aussi déduite d'autres méthodes par Priester [3] selon la discussion de Donahue et Stull [4]. En fait R pour le ciel est *toujours* plus fort : la raie d'absorption diffusée par le ciel est beaucoup moins creusée que la raie solaire d'origine.

2° Le rapport R varie pendant le jour entre 1,1 vers l'aube et 0,60 vers midi avec des détails très différents selon les jours. La quantité

$$I_{Na} = I_4\left(\frac{I_4}{I_0} - 0,42\right)$$

(attribuable à une émission du sodium atmosphérique) peut être comparée à l'intensité de l'émission crépusculaire mesurée le même jour avec le même instrument et exprimée en photons par $cm^2.s.$ srad ou Rayleighs. La varia-

tion de ce signal I_{Na} pendant le jour (*fig.* 1) peut s'interpréter grâce à la théorie [5] à condition d'admettre une quantité de sodium quatre fois plus forte pendant le jour qu'au crépuscule.

3° Le rapport $R' = I_2/I_0$ varie aussi pendant le jour dans le même sens mais pas de la même façon que R. Toute l'allure du spectre entre 0 et 4 000 Oe est ainsi continuellement modifiée pendant la journée.

4° La même expérience a été répétée en interposant sur le trajet de la lumière incidente un filtre de quartz permettant de séparer les raies D_1 et D_2. Le rapport d'intensité D_1/D_2 varie pendant la journée.

5° Pour douze jours de septembre et octobre 1960, il existe une forte corrélation entre l'intensité des émissions crépusculaire et diurne en accord avec l'existence d'une quantité de sodium quatre fois plus forte pendant le jour qu'au crépuscule; il n'existe aucune corrélation entre I_{Na} et la partie du signal attribuée à la diffusion Rayleigh I_4.

Conclusion. — Les expériences précédentes démontrent que l'émission atmosphérique des raies D du sodium est observable pendant le jour à partir du sol (altitude 650 m). Si notre interprétation des résultats est correcte, la quantité de sodium présente dans l'atmosphère est plus grande pendant le jour qu'au crépuscule et ce changement apparaît pendant les 20 minutes entourant le lever et le coucher du soleil. Un facteur de 4/1 permet de rendre compte des mesures.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. Blamont, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1320; *Aurorae and Airglow* edited by E. Armstrong and A. Dalgarno, Pergamon Press, 1956, p. 99.

(2) J. Blamont, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Series II, 2, n° 4, 1957, p. 209.

(3) W. Priester, *Z. Astrophysik*, 32, 1953, p. 200.

(4) T. Donahue et V. Stull, *Ann. Géophys.*, 15, 1959, p. 481.

(5) T. Donahue, R. Resnick et V. Stull, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 873; T. M. Donahue, *J. Geophys. Res.*, 61, 1956, p. 663; J. C. Brandt et J. W. Chamberlain, *J. Atmos. and Terr. Phys.*, 13, 1958, p. 90.

(*Observatoire de Meudon.*)

PÉDOLOGIE. — *Évolution de certaines propriétés du sol sous l'influence du chauffage.* Note (*) de MM. **René Bétremieux, Eugène Le Borgne** et **Gérard Monnier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le chauffage d'un sol pauvre en matières organiques n'entraîne qu'un faible accroissement de sa susceptibilité magnétique. Par contre, le comportement du sol vis-à-vis de l'eau dans différentes conditions subit des modifications importantes qui s'expliquent par des phénomènes de frittage.

Dans une Note précédente ([1]), il a été signalé que le feu provoque des modifications importantes de la stabilité structurale et de la susceptibilité magnétique dans la couche superficielle des sols en place. Sous l'influence du feu, les matières organiques subissent une destruction plus ou moins poussée et les résultats observés proviennent d'une combinaison des effets dus à cette destruction et des effets dus à la température. Afin de préciser le mécanisme des actions du feu, nous avons cherché à étudier séparément les effets de la température en chauffant, dans des conditions mieux définies, une terre très pauvre en matière organiques (horizon B du sol de limon de Versailles : teneur en carbone, 3 à 4 °/₀₀). La terre, tamisée à 2 mm, a été chauffée au four à moufle et maintenue pendant 3 ou 4 h à des températures variant de 200 à 700°. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats des déterminations qui ont été effectuées sur les échantillons chauffés et sur le témoin.

Température de chauffage (°C)		Témoin non chauffé.	200.	300.	400.	500.	600.	700.
Agrégats stables, $d > 0,2$ mm (% de terre séchée à l'air).	Alcool	17	12,5	26	56,5	70	63,5	66
	Benzène	0,5	0,5	0,5	29	68,5	66	71
	Air	4,0	1,8	4,0	53,0	71,0	69,0	72,0
Composition granulométrique (% terre séchée à 105°) :								
Terre initiale.	< 2 µ	28,85	29,35	29,35	28,00	0	0	0
	2- 20 µ	28,35	30,50	25,40	28,00	10,75	4,90	3,60
	20- 50 µ	41,20	38,10	43,40	41,95	25,85	24,40	24,45
	50- 200 µ	1,35	1,55	1,35	1,55	16,00	15,00	15,30
	200-2 000 µ	0,25	0,50	0,50	0,50	47,40	55,70	56,65
Terre déferrifiée.	< 2 µ	28,50	–	–	27,70	4,90	2,25	1,60
	2- 20 µ	29,00	–	–	29,35	39,50	29,60	23,90
	20- 50 µ	41,05	–	–	41,60	47,65	48,70	45,90
	50- 200 µ	1,35	–	–	1,25	7,30	14,50	19,30
	200-2 000 µ	0,10	–	–	0,10	0,65	4,60	9,30
Susceptibilité magnétique (en 10^{-6} u.é.m./g)		12	12	18	24	30	30	24

La détermination de la stabilité structurale revient à évaluer la résistance des particules de terre à l'action de l'eau. Cette résistance est liée en particulier à la cohésion des agrégats. S. Hénin a montré que l'imbibition préalable de la terre avec différents liquides organiques permet de nuancer cette

action de l'eau [2]. En particulier, l'imbibition par l'alcool éthylique fait apparaître l'influence sur la stabilité de petites variations de la cohésion; pour les terres pauvres en matières organiques, l'imbibition préalable par du benzène renforce l'action de l'eau : seules les terres très cohérentes peuvent alors conserver une certaine stabilité. L'examen comparé des différents tests de stabilité structurale permet de préciser les trois étapes successives de sa variation :

— entre 200 et 300°, seul le traitement alcool met en évidence une légère augmentation de la cohésion;

— entre 300 et 400°, la cohésion devient suffisante pour être décelable sous une action non ménagée de l'eau (traitement air);

— entre 400 et 500°, enfin, la cohésion devient très forte puisque le benzène donne des résultats identiques à ceux des autres prétraitements.

Nous retrouverons la même progressivité au cours de l'analyse granulométrique. Dans celle-ci, on accentue la destruction des agrégats par la dispersion au moyen du citrate trisodique de l'argile saturée en K^+; les différentes fractions sont séparées par décantations successives.

La composition granulométrique reste pratiquement constante jusqu'à 400° inclus; elle est complètement modifiée à partir de 500°. Les sables 0,2-2 mm, jusque-là insignifiants, deviennent alors nettement prépondérants; les sables 50-200 μ augmentent aussi beaucoup. Corrélativement, les autres fractions sont réduites d'autant plus qu'elles sont plus fines; en particulier, la fraction inférieure à 2 μ disparaît complètement. Les colorations rouges prises par les différentes fractions à la suite du chauffage confirment le transfert des particules les plus fines dans des fractions plus grossières.

Ces observations conduisent à penser qu'il y a une relation entre les variations des caractéristiques examinées et certaines modifications subies par les oxydes de fer présents dans le sol. C'est la raison pour laquelle l'analyse granulométrique a été faite aussi sur les mêmes échantillons après élimination par la méthode de Deb [3] d'une certaine proportion des oxydes de fer « libres ».

Pour les échantillons chauffés à 500° et plus, cette déferrification partielle disloque la majeure partie des éléments grossiers de néoformation et fait réapparaître une quantité importante d'éléments inférieurs à 50 μ dont une certaine quantité d'éléments inférieurs à 2 μ; simultanément, la coloration rouge disparaît plus ou moins. Ces effets sont d'autant plus faibles que la température de chauffage a été plus élevée.

D'après les taux des différentes fractions, la déferrification semble sans action sur les échantillons chauffés jusqu'à 400° inclus. Il n'en n'est plus de même si l'on tient compte de la difficulté rencontrée lors de la séparation quantitative de ces fractions. En effet, le nombre de décantations successives nécessaires est normalement faible, alors qu'il augmente nettement pour 300° et beaucoup plus encore pour 400° où l'opération devient très

longue. Ce fait est confirmé par la méthode « pipette », plus rapide, qui ne met en œuvre qu'une seule sédimentation. En indices de comparaison, les taux de la fraction inférieure à 2 μ sont alors les suivants : 90 pour le témoin, 100 à 200°, 72,5 à 300°, 13,5 à 400°, 0 à 500° et au-dessus. Notons au passage que la meilleure dispersion obtenue pour 200° se répercute sur la stabilité structurale (alcool et air), une plus grande dispersabilité diminuant la cohésion de la terre humide. Parallèlement, la fraction 2-20 μ est largement majorée à 300° et la fraction 20-50 μ fortement majorée à 400°. La déferrification libère à nouveau les particules fines plus ou moins agglomérées, facilement à 300°, plus lentement à 400°, mais avec un nombre restreint de décantations.

Il est à remarquer que les quantités de fer extraites par l'hydrosulfite de sodium ont été dans tous les cas voisines de 4 % en Fe_2O_3. En outre, on constate que les variations de la susceptibilité magnétique mesurée avec l'appareil à induction de E. Thellier (4) sont ici faibles par comparaison avec les effets observés sur les sols en place plus riches en matières organiques (5). Tout ceci semble indiquer que les combinaisons du fer n'ont pas subi de modifications profondes.

Dans le cas d'un sol pauvre en matières organiques, les variations de la stabilité structurale provoquées par le chauffage sont liées à un accroissement de la cohésion des agrégats terreux; cet accroissement s'explique par un effet de frittage. Au-dessous de 500°, le frittage se fait par l'intermédiaire des oxydes de fer; au-dessus de 500°, le traitement Deb ne libère plus qu'une fraction des particules initiales bien que les minéraux argileux de l'horizon B ne soient pas encore détruits : il est alors possible que des aluminosilicates participent également au frittage.

Ces phénomènes de frittage constituent vraisemblablement un des mécanismes de l'action favorable du feu traditionnellement utilisé en agriculture comme technique améliorante de la structure des sols.

(*) Séance du 28 novembre 1960.
(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1549.
(2) S. Hénin, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 578 et 218, 1944, p. 725.
(3) B. C. Deb, *J. Soil Science*, Oxford, 1, 1950, p. 212.
(4) E. Thellier, *Thèse*, Paris, 1938 et *An. I. P. G.*, Paris, 16, 1938, p. 157.
(5) *An. Géophys.*, 16, 1960, p. 159.

(*Laboratoires des Sols et des Techniques culturales, Versailles et Institut de Physique du Globe, Paris.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Caractères adaptatifs dans les proportions des membres chez les lémurs fossiles.* Note (*) de Mlle **Françoise-Kyou Jouffroy**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les lémurs fossiles, *Lemur insignis* Filhol, *L. jullyi* Standing, *L. majori* Standing [1], ont été rapprochés de l'espèce actuelle *L. variegatus* Kerr par les caractères crâniens et la denture [2]. Si l'unité générique de ce groupe n'est pas contestable, la question se pose, en revanche, de la validité de son attribution au genre *Lemur* Linné, bien défini par les nombreuses espèces vivant de nos jours à Madagascar, validité qui paraît n'avoir été mise en question que par Lamberton [3], créateur du genre *Pachylemur*.

L'appareil locomoteur, s'il ne peut constituer un facteur déterminant en matière de phylogénie et de systématique, représente cependant un élément important de toute diagnose. Son étude chez les lémurs fossiles (cinq squelettes appendiculaires complets, sans distinction d'espèces) révèle des caractères qui différencient ces derniers, non seulement des actuels, mais aussi de tous les autres Prosimiens malgaches, au sein desquels Hill [4] ne distingue pas moins de trois familles et quatre sous-familles.

Le trait le plus marquant concerne les rapports de longueur entre membres pectoral et pelvien, qui sont caractéristiques de certaines adaptations [5] et permettent de distinguer parmi les Primates : quadrupèdes (arboricoles et terrestres), grimpeurs, sauteurs, brachiateurs, etc.

L'indice intermembral (fémur + tibia/humérus + radius) est beaucoup plus faible chez les fossiles (110) que chez n'importe quel Lémuriforme actuel (minimum chez les Lémurinés : 140 chez *L. variegatus*; maximum chez les Indrisinés : 180 chez *Avahi*). Une telle brièveté ne se retrouve parmi les Prosimiens que chez des grimpeurs arboricoles non sauteurs à mouvements lents comme les Lorisinés.

De même, les indices fémoro-huméral (120) et tibio-radial (96) sont très inférieurs chez les lémurs fossiles à ce qu'ils sont chez les actuels et chez les autres Lémuriformes (de 143 chez *L. variegatus* à 210 chez *Avahi* pour le premier; de 136 chez *L. variegatus* à 150 chez *Cheirogale* pour le second). Par ces valeurs, les lémurs fossiles se situent entre les Lorisinés d'une part, les Lémuriformes et les Prosimiens sauteurs très spécialisés (*Galago* et *Tarsius*) d'autre part.

La comparaison entre eux des deux segments proximaux d'un même membre est moins significative. L'indice brachial (radius/humérus) ne permet pas de séparer lémurs fossiles et actuels (106 pour toutes les espèces, *L. variegatus* excepté : 96); l'indice crural (tibia/fémur) est régulièrement plus faible chez les fossiles (84) que chez les actuels (93) et que chez tous les autres Prosimiens (87-100), la ressemblance avec les Lorisinés étant donc

ici écartée. Il n'est pas sans intérêt de noter, sans pour autant tirer de conclusions hâtives, que les Simiens à allure quadrupède comme les Cynocéphales sont les seuls Primates où les cinq indices ci-dessus offrent simultanément des valeurs comparables à celles des lémurs fossiles.

En résumé, si les « lémurs fossiles » sont incontestablement des *Lemuroidea* (Hill), il ressort de ces lignes qu'ils présentaient des différences notables avec leurs « congénères » actuels, non seulement par une taille plus grande, une agilité et une rapidité de mouvements moindres [Lamberton ([3]), Carleton ([6]) etc.], mais par une différence fondamentale dans le type d'adaptation de l'appareil locomoteur : ici vraisemblablement grimpeur-quadrupède et non sauteur. Il en résulte, si l'on veut tenter de faire coïncider les classifications paléontologique et zoologique, qu'il faut admettre, après Lamberton, l'autonomie au moins générique du groupe et consacrer le terme de *Pachylemur* créé par cet auteur, après une étude morphologique détaillée du squelette tant crânien que post-crânien.

Si l'âge récent des pachylémurs ne permet pas de les considérer comme les ancêtres des lémurs actuels, on peut penser qu'ils sont assez voisins du type généralisé à partir duquel le rameau des Lémuriformes s'est spécialisé ([7]). En outre, le fait que c'est avec l'espèce actuelle la plus grande (*L. variegatus*) que ces fossiles présentent le plus de points communs (les mêmes divergences s'observent entre un autre lémuriforme malgache, *Daubentonia madagascariensis* et son homologue subfossile géant *Cheiromys* = *Daubentonia robustus*) laisse croire que le facteur taille n'est pas indépendant des modifications adaptatives de l'appareil locomoteur.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) H. F. Standing, *Trans. zool. Soc. London*, 18, 1908, p. 59-162.

([2]) G. Grandidier, *Thèse*, Paris, 1905, 144 pages.

([3]) C. Lamberton, *Bull. Acad. malg.*, nouv. série, 27, 1946, p. 7-22.

([4]) W. C. O. Hill, *Primates. Comparative Anatomy and Taxonomy. I. Strepsirhini*, Edinburgh, 1953, 798 pages.

([5]) R. V. Gabis, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3331.

([6]) A. Carleton, *Proc. zool. Soc. London*, 1936, p. 281-307.

([7]) F. K. Jouffroy, *Mém. Inst. Sc. Madag.*, A, 11, 1958, p. 189-198.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée du Muséum.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Étude palynologique de quelques échantillons de houille du bassin de la Sakoa (Madagascar).* Note (*) de Mlle **Jeanne Doubinger** et M. **Henri Rakotoarivelo**, présentée par M. Jean Piveteau.

Des échantillons de houille provenant du bassin de la Sakoa ont fait l'objet d'une étude palynologique (1). Ils ont été prélevés dans les couches IV et V de l'exploitation-pilote d'Andranimanitsy, dans le groupe de la Sakoa. H. Besairie a rapporté cette série à « l'étage d'Ecca » de la formation du Karroo, d'âge permien inférieur (2). Carpentier y a décrit une « flore à Glossopteris » typique, mais assez pauvre en individus (3).

La macération du charbon (réalisée d'après la méthode de Schulze) a permis d'isoler de nombreuses microspores associées à des débris de cuticules et de trachéides à ponctuations aréolées.

Parmi les espèces identifiées, un certain nombre sont nouvelles et leur description détaillée fera l'objet d'une publication spéciale. L'ensemble des formes déterminées se répartit dans une vingtaine de genres de la classification morphographique de Potonié (4). On relève en particulier :

I. Groupe des Sporites (H. Pot.). — *Division des Triletes* Reinsch.

Subdivision des Azonotriletes Lub. :

a. Série Lævigati Benn. et Kidst. : *Leiotriletes directus* Balme et Henn.; *Punctatisporites gretensis* Balme et Henn.; *Calamospora diversiformis* Balme et Henn.

b. Série Apiculati Bann. et Kidst. : *Apiculatisporites filiformis* Balme et Henn.; *A. cornutus* Balme et Henn.; *Acanthotrilites tereteangulus* Balme et Henn.; *Ac. ericianus* Balme et Henn.

Division des Zonales Benn. et Kidst. : *Subdivision des Zonotriletes* Waltz. *Série Cingulatis* Pot. et Kr.; *Discisporites* sp.; *Stenosporites* sp.

II. Groupe des Pollenites (R. Pot.). — 1° *Division des Saccites* Naoum. :

Subdivision des Monosaccites Chit. : *Nuskoisporites gondwanensis* Balme et Henn.; *Nuskoisporites* sp.

Subdivision des Disaccites Cooks. : *Lueckisporites limpidus* Balme et Henn.; *L.* aff. *virkkiæ* Pot. et Kl.; *Pityosporites* cf. *schaubergeri* Pot. et Kl.; *Platysaccus* sp. 1 et sp. 2; *Sahnisporites gondwanensis* Pant.; *Vestigisporites* sp.

2° *Division des Aletes* Ibr. (= *Napites* Erdtman) :

Subdivision des Zonaletes Lub. : *Pilasporites calculus* Balme et Henn.

3° *Division des Polyplicates* Erdtm. : *Vittatina* sp.

4° *Division des Monocolpates* I. V. et Tr. Smith :

Subdivision des Intortes Naoum. : *Marsupipollenites* sp.; *Entylissa* sp. *Ginkgocycadophytus* sp.).

De cette étude préliminaire, basée sur un échantillonnage relativement réduit, on peut toutefois dégager les observations suivantes :

1° La plupart des microspores déterminées dans la Sakoa se rapportent à des espèces déjà identifiées dans d'autres formations du domaine de Gondwana, d'âge stratigraphique semblable, en particulier par Piérart, dans la Luena (Congo) [5], par Balme et Hennely en Australie (*Greta seams*) [6], par Pant en Inde péninsulaire (*Pali beds*) [7].

2° Plusieurs espèces de Madagascar sont très voisines, sinon identiques, à des microspores du Permien supérieur et du Trias inférieur du Préoural méridional signalées par Tchigouriæva [8], du Zechstein d'Allemagne (déterminations de Grebe) [9] du Permien moyen et supérieur d'Amérique du Nord, Texas et Oklahoma [déterminations de Tchudy, Kosanke et Wilson [10]] et du Trias d'Autriche [Pot. et Klaus [11]]. Il s'agit notamment des pollens disaccate à stries horizontales : *Lueckisporites*, *Platysaccus*, *Sahnisporites*; des monocolpates : *Entylissa* et des curieuses polyplicates du genre *Vittatina*, formes subsaccates dont la structure sillonnée rappelle singulièrement celle du pollen des Gnétales (*Ephedra* et *Welwitschia*) et constituerait, pour certains auteurs, une remarquable adaptation aux conditions xérophytes.

3° La présence des Genres *Leiotriletes*, *Punctatisporites*, *Calamospora*, *Granulatisporites*, *Apiculatisporites*, *Acanthotriletes*, communs et fréquents dans tout le Carbonifère euraméricain, doit être soulignée. Par contre, on est frappé par la grande rareté, voire l'absence même, d'un certain nombre d'autres genres qui, dans les formations houillères de nos régions sont le plus souvent, abondamment associés aux précédents, ainsi *Densosporites*, *Lycospora*, *Triquitrites*, etc. Les spores monolètes : *Lævigatosporites*, *Latosporites*, *Punctatosporites*, *Verrucososporites* qui sont prépondérants au Stéphanien d'Europe et dans les couches les plus élevées du Carbonifère de l'Amérique du Nord, n'ont pas été rencontrées. Or, dans une étude récente, Leschik mentionne de nombreuses *Verrucososporites obscurus* Kos., *Punctatosporites*, *Densosporites* dans les schistes de Nonoraub (Karroo, Afrique du Sud) appartenant, il est vrai, à une série plus ancienne que celle de la Sakoa, et constituant l'étage de Dwyka, attribué au Carbonifère supérieur [12].

4° Cette étude palynologique encore sommaire, donne aussi d'intéressants renseignements sur la composition de la flore à Glossopteris dont un petit nombre de représentants ont été conservés à l'état d'empreintes. Les spores trilètes, triangulaires ou arrondies, à exine lisse ou ornée de protubérances grenues ou spiniformes, appartenaient vraisemblablement à des Ptéridophytes et à certaines Ptéridospermales. Aux Équisétales correspondent les spores trilètes rondes, à exine mince et plissée du type *Calamospora*. Le groupe des Pollenites représente les Gymnospermes qui devaient être par conséquent assez variés. Les formes monosaccates

(Nuskoisporites) et surtout les nombreuses formes disaccates rappellent en particulier les pollen de Conifèrales (Pityosporites), de Caytoniales : Corystospermacées (Sahnisporites, Lueckisporites) et de Podocarpacées (*Platysaccus*). Les monocolpates se rapportaient sans doute à des Ptéridospermales (Marsupipollenites), aux Ginkgoales ou aux Cycadales (*Entylissa*). Enfin les formes du type Vittatina présentent de surprenantes affinités avec les pollen des Gnétales : Welwitchiacées et Éphédracées.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) Échantillons transmis par M. H. Besairie.

(2) *Doc. Bureau géol.*, n° 147, Serv. géol. Tananarive, 1960.

(3) *Ann. géol. Serv. Mines*, Tananarive, fasc. 5, 1935.

(4) *Geol. Jahrb. Bh.*, 23, 1956 et 31, 1958.

(5) *Acad. roy. Sc. col. Bruxelles*, nouv. série, 8, fasc. 4, 1959.

(6) *Austral. Journ. of Botany*, 3, n° 1, 1955, p. 89-98; 4, n° 1, 1956, p. 54-67 et n° 3, 1956, p. 240-260.

(7) *Bot. Rev.*, 20, 1954, p. 33-60.

(8) *Grana palynologica*, 1954, p. 95.

(9) *Geol. Jahrb.*, 73, 1957, p. 51-74.

(10) *Congrès Intern. Botanique*, Montréal, II, 1959, résumés, p. 403 et 432.

(11) *Geol. Jahrb.*, 68, 1954, p. 517-546.

(12) *Senck. leth.*, Francfort, 40, n°s 1-2, 1959, p. 51-95, 5 planches.

(*Laboratoire de Géologie, Institut Catholique, Toulouse.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structures orientées mises en évidence par microradiographie, au cours de caryocinèses, dans des cellules végétales.* Note (*) de M. **Joseph Dietrich** et Mme **Alice Gagnieu**, présentée par M. Roger Gautheret.

Au moyen de la microradiographie par contact, le déroulement des caryocinèses a été suivi dans des cellules végétales : la Méiose dans *Listera ovata*, la Mitose dans *Nothoscordon inodorum*. Des structures orientées ont été observées : d'une part, au niveau du fuseau, des fibres qui disparaissent en anaphase, d'autre part, au niveau du cytoplasme, des structures comparables à des centrosomes au voisinage du noyau prophasique.

La microradiographie par contact [1] peut être appliquée à l'étude de la cellule de la manière suivante :

Des coupes minces (3 μ) de matériel inclus sont appliquées sur une émulsion de haute résolution, et exposées aux rayons X. Une source, sous tension d'anode de 800 V, permet d'obtenir un rayonnement de faible pénétration ($\lambda = 15 - 20$ Å). Dans de telles conditions [2], après une exposition d'une durée de 6 à 8 h, on peut obtenir une image d'absorption qui permet l'analyse du contenu cellulaire. En chaque point de cette image, l'opacité des « ombres » est proportionnelle à la masse de matière traversée, les structures apparaissent donc par leurs différences de densité. En ce qui concerne les éléments chromatiques, l'absorption du rayonnement est assez uniforme pour que l'image radiographique des chromosomes se superpose dans son contour à celle qui est obtenue par coloration de Feulgen. Mais pour le matériel achromatique, il faut se représenter que ce sont seulement les régions les plus opaques au rayonnement qui sont révélées.

Le déroulement de la Méiose a été suivi dans l'Orchidée *Listera ovata* [3]. Les observations faites se sont renouvelées avec l'étude de la Mitose dans *Nothoscordon inodorum*, en particulier celles qui concernent les deux ordres de faits suivants :

1. L'apparition de fibres fortement absorbantes au niveau du fuseau. Ces fibres disparaissent en anaphase, dans la progression des chromosomes vers les pôles. La microradiographie ne révèle alors aucune structure dans la partie moyenne du fuseau (*fig.* 1);

2. En fin de prophase, l'existence de structures en disposition rayonnante. A partir du moment où la membrane des cellules mères s'épaissit fortement pour prendre son aspect caractéristique de « coque », dans certains plans de section des coupes, apparaissent, en microradiographie, des structures orientées (*fig.* 2). Un petit nombre de stries rectilignes, longues de 2 à 3 μ rayonnent à partir d'une zone circulaire réduite, dont le centre est marqué par un point absorbant. La zone centrale d'où

partent les stries est très peu absorbante, mais un peu plus que la substance fondamentale du cytoplasme. Une image analogue à celle que représente la photographie a été observée au cours de la Mitose, dans la même position, au voisinage du noyau prophasique, dans *Nothoscordon inodorum.* L'espace occupé par l'ensemble de cette structure en forme d'aster apparaît nettement délimité du cytoplasme environnant, ce qui suggère que

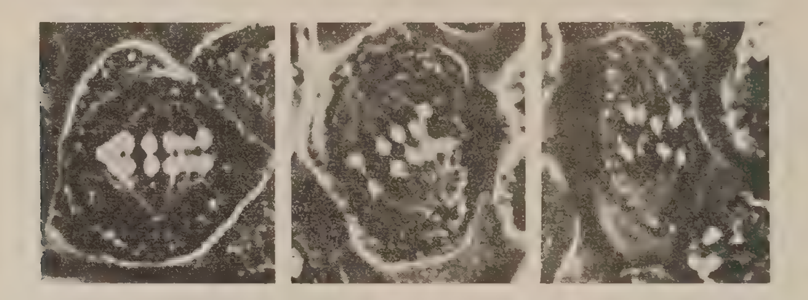


Fig. 1. — *Listera ovata* (Méiose). Fibres fusoriales en métaphase I et début d'anaphase I. Épaisseur : 3 μ. Microradiographie (G × 1200).

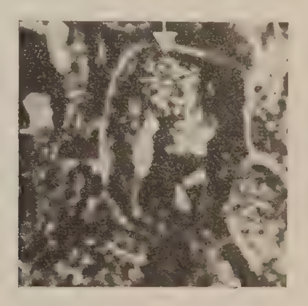


Fig. 2. — *Listera ovata* (Méiose). Structure rayonnante (flèche) au contact du noyau en fin de prophase. Les chromosomes très absorbants (clairs) sont répartis à la périphérie du noyau. Épaisseur : 3 μ. Microradiographie (G × 1200).

les stries représentent les rayons plus denses qui charpentent un organite sphérique composé dans la masse d'une substance homogène transparente aux rayons X. On peut remarquer que tout comme au niveau du fuseau, on voit des fibres opaques, seules révélées par la microradiographie, dans un ensemble homogène transparent. Sur une section de cellule, nous rencontrons le plus souvent une de ces structures, dans certains cas deux, situées de part et d'autre du noyau aux deux pôles de la cellule. Elles se maintiennent jusqu'en prométaphase, puis leur contraste diminue. Elles ne sont plus visibles en métaphase et anaphase que comme points de convergence des fibres fusoriales. Leur disposition rayonnante, le moment de leur apparition en fin de prophase, leur localisation dans les futures régions polaires les rapprochent naturellement des « centrosomes » qui

donnent naissance aux asters visibles dans les cellules animales ou certaines cellules végétales sans enveloppe rigide (comme les cellules où se prépare la différenciation des gamètes flagellés chez les Ptéridophytes, Bryophytes, Gymnospermes Cycadales).

Une évolution structurale du cytoplasme, en rapport avec la formation du fuseau, n'est pas visible en optique ordinaire dans les cellules végétales entourées de membrane rigide. Toutefois, la microradiographie révèle des structures comparables à des centrosomes. Ce sont peut-être des centres organisateurs toujours présents dans les caryocinèses, mais rendus microscopiquement visibles, seulement dans les cellules de type animal, par les structures importantes qui rayonnent en périphérie lors de la mise en place du fuseau.

Les structures cytoplasmiques décrites en *fin de division*, notamment après l'action de Pyramidon, n'ont pas de relation apparente avec les présentes observations (Östergren, 1954; Koopmans, 1958) (4), (5).

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) J. Dietrich, *Application de la microradiographie par contact à l'étude de la cellule végétale* (*Second Internat. Symposium on X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Stockholm, 1959). (sous presse).

(2) Le présent travail a été réalisé en utilisant le tube construit sous la direction de M. le Professeur Goldsztaub à l'Institut de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

(3) J. Dietrich, *Experientia*, 16, 1960, p. 108.

(4) G. Östergren, *Astral Rays in normal and chemically disturbed mitoses of higher plants* (*Rapp. et Comm. VIIIe Congr. intern. Botanique*, Paris, Sect. 9, 15, 1954).

(5) A. Koopmans, *Naturwissenschaften*, 44, 1958, p. 66.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'acide gallique et l'acide protocatéchique produits de dégradation des anthocyanes du vin.* Note (*) de M. **Jules Carles** et Mme **Renée Pech**, présentée par M. Raoul Combes.

Tandis que la présence de l'acide shikimique dans le raisin et le moût témoigne de son intervention dans la synthèse des anthocyanes et flavonoïdes, l'acide gallique et l'acide protocatéchique dans le vin qui vieillit sont les témoins de leur dégradation.

Il est assez remarquable de constater que les anthocyanes du vin rouge et les flavonoïdes du vin blanc et du vin rouge ont leur noyau secondaire toujours di- ou trihydroxylé, jamais monohydroxylé : on n'y trouve jamais de pélargonidol, mais du cyanidol et du pœonidol dihydroxylés, du delphinidol, du pétunidol et du malvidol trihydroxylés. Les catéchines et les flavonols présentent la même particularité : pas de kaempférol, mais du quercétol et du myricétol ; les chalcones elles-mêmes que nous avons trouvées sont différentes des chalcones monohydroxylées du Dahlia.

Les substances trihydroxylées sont ordinairement plus abondantes que les dihydroxylées. Ainsi, par exemple, dans le produit de deux cépages qui forment la base de deux vins du Sud-Ouest, la Négrette pour le Villaudric et le Tannat pour le Madiran, plus de 90 % des anthocyanes sont trihydroxylées et les deux-tiers, ou même davantage, constitués par le malvidol.

Teneur moyenne en pour-cent du total.

	Delphinidol.	Pétunidol.	Malvidol.	Cyanidol.	Pœonidol.
Négrette	10.05	10.1	72	5.8	2
Tannat	15.2	10.5	65.1	6.5	2.6

Cette absence de flavonoïdes monohydroxylés peut confirmer l'hypothèse suivant laquelle le premier flavonoïde formé par les plantes serait dihydroxylé sur le noyau secondaire et s'orienterait soit vers la réduction d'un des deux hydroxyles, soit, comme c'est le cas pour la Vigne, vers la formation d'un troisième [1]. Cette hypothèse de Robinson communément admise, donne une importance centrale à l'acide dihydroxy-3'.4'-cinnamique, l'acide caféique, que nous avons d'ailleurs toujours trouvé dans le vin à l'état libre. Il s'y trouve aussi sous une autre forme, en combinaison avec l'acide quinique pour former l'acide chlorogénique.

L'acide quinique est toujours présent dans le vin, aussi bien que dans le raisin, tandis que l'acide shikimique, toujours trouvé dans le raisin et le moût, disparaît assez vite du vin, pendant qu'apparaît l'acide gallique toujours absent jusque là.

L'origine des anthocyanes a été souvent étudiée [2] et l'acide shikimique dont nous avons signalé l'existence dans le vin nouveau [3] confirmerait

l'hypothèse couramment admise [illegible] de son intervention dans la série des corps qui conduit à la biogenèse des flavonoïdes et des anthocyanes. Cependant, l'acide quinique, sans aucune double liaison dans son cycle, représenterait une voie de garage, peut-être même un terme de dégradation plutôt gênant ; l'acide chlorogénique n'est sans doute qu'une manière pour la vigne de se débarasser de l'acide quinique : nous l'avons régulièrement trouvé dans les vins, aussi bien rouges que blancs.

La dégradation des anthocyanes est assez peu connue ; elle est d'autant plus difficile à suivre que leur chromatographie facile, au début, le devient de moins en moins dans le vin qui vieillit. A défaut des anthocyanes, nous avons cependant pu mettre en évidence dans les vins des substances qui proviennent de leur dégradation.

Le malvidoside et ses produits de dégradation.

Le plus important des composés anthocyaniques du vin rouge est, comme nous venons de le voir, le malvidoside formé par l'union d'une ou même de deux molécules de glucose avec le malvidol qui est un anthocyanidol à trois hydroxyles sur le noyau C dont deux sont substitués par des méthoxyles.

Sa dégradation par les bactéries fournit d'abord du glucose qu'utilise peut-être déjà la fermentation, et le malvidoside perd de sa solubilité en devenant malvidol.

Les fonctions méthoxyles fournissent suivant leur degré d'oxydation soit de l'alcool méthylique, soit de l'acide formique, soit du gaz carbonique.

L'hétérocycle central est ensuite la partie la plus fragile. Après la rupture du pont oxygène, la séparation se fait sans doute au point où s'est fait la soudure lors de la synthèse. Nous retournons ainsi au phloroglucinol, dont le sort n'a pas été étudié, et à un acide trihydroxycinnamique, qui serait l'acide sinapique s'il avait conservé jusque là ses deux méthoxyles. La dégradation continue par une β-oxydation qui donne naissance à une molécule d'acide acétique et à une molécule d'acide gallique, qui pourrait être de l'acide syringique si les deux méthoxyles subsistaient encore.

Ainsi donc, de tous les corps produits par la dégradation du malvidoside, le seul que nous puissions discerner avec assez de précision est l'acide

gallique. Le fait que nous n'ayons pu mettre en évidence ni l'acide sinapique, ni l'acide syringique, ni l'acide trihydroxycinnamique montre que le passage du malvidol à l'acide gallique est relativement beaucoup plus rapide et facile que l'attaque de l'acide gallique ou même du malvidol.

Tandis que le malvidol, ainsi que le pétunidol et le delphinidol, sans oublier les autres flavonoïdes trihydroxylés, évoluent vers l'acide gallique, les anthocyanes dihydroxylées évoluent de la même manière vers l'acide protocatéchique. Nous n'avons pu mettre cet acide en évidence que dans un certain nombre des vins que nous avons étudiés. Cette rareté relative provient de la moindre abondance dans le vin des corps dihydroxylés, mais aussi du fait que les bactéries susceptibles de rompre le noyau benzénique le font plus facilement entre les deux hydroxyles voisins de l'acide protocatéchique.

Cet ensemble, trouvé dans le vin, d'acides organiques aromatiques paraît se rapporter aux anthocyanes et flavonoïdes, et leur présence est justifiée par les hypothèses suivant lesquelles ces corps se formeraient en passant par l'acide shikimique et l'acide caféique, tandis qu'ils se dégraderaient en passant par l'acide gallique ou l'acide protocatéchique.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) R. ROBINSON, *Nature*, 137, 1936, p. 172; T. R. SESHADRI, *Ann. Rev. Biochem.*, 20, 1951, p. 487.

(2) P. RIBÉREAU-GAYON, *Recherches sur les anthocyanes des végétaux. Application au genre Vitis*. Libr. Gén. de l'Enseign., 1959.

(3) J. CARLES et M. LAMAZOU-BEDBEDER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2181.

(4) J. E. WATKIN, E. W. UNDERHILL et A. C. NEISH, *Canad. J. Biochem.*, 35, 1957, p. 229.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Institut Catholique, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation et débourrement de nouveaux tubercules axillaires sur les tubercules mères de Topinambour et phénomènes accompagnant les degrés de levée de dormance de ces plantes.* Note de M. **Pawel Hanower**, présentée par M. Raoul Combes.

Les Topinambours récoltés en novembre sont dormants. Une levée partielle de dormance a lieu en trois semaines, au tiède et à l'humidité, limitée à la formation de pousses courtes et aussitôt tubérisées, consommant le fructose libre des tubercules mères. Divers traitements lèvent partiellement la dormance secondaire de ces nouveaux tubercules.

Les tubercules de Topinambour récoltés en automne ne peuvent reprendre leur cycle végétatif avant un certain temps de repos hivernal. Pendant ce repos, les tubercules subissent de notables transformations internes. Au cours de nos travaux antérieurs et actuellement en cours, sur les Topinambours, nous avons pu enregistrer les profondes évolutions subies par les glucides de Topinambours conservés dans différentes conditions de température et d'humidité, sans que les tubercules accusent de changements externes. Mais dans certaines conditions, les transformations deviennent morphologiquement apparentes sans que les tubercules reprennent, pour cela, leur cycle végétatif normal. Voici ces changements :



Les tubercules de Topinambour « Patate Vilmorin » récoltés en novembre 1959, ont été placés dans des pots contenant, soit du sable, soit de la terre. Ces pots ont été maintenus à une température de 18° (± 2°) dans une serre. Les plantes ont été arrosées régulièrement. Dans ces conditions de température et d'humidité, ces tubercules ont, en deux semaines, bourgeonné à partir de primordia de bourgeons de la plus grande partie de la surface. Au bout de trois semaines, les bourgeons mesu-

raient 1 cm environ. Cependant, ces bourgeons ne se transformaient pas en tiges, mais devenaient de petits tubercules. Leur aspect, le 18 janvier 1960, c'est-à-dire trois semaines après la mise en pots, est représenté par la photographie ci-jointe, où les nouveaux tubercules formés se distinguent par leur teinte plus claire.

Nous avons examiné les glucides dans les organes subissant ces transformations :

Les chromatogrammes des extraits glucidiques des tubercules mères et de ces petits tubercules axillaires démontrent une composition semblable dans les deux cas, sauf en ce qui concerne les réducteurs; les deux extraits contiennent toute la série des polymères qui commencent par l'inuline sur la ligne de départ et finissent par le saccharose. Quant aux réducteurs, seul le fructose a pu être décelé dans les tubercules mères, à l'exclusion du glucose. Au contraire, dans les nouveaux tubercules, on a pu mettre en évidence du glucose mais non pas du fructose. Tout comme au moment du bourgeonnement et de la croissance des tiges, le fructose formé dans les tubercules mères est consommé activement au fur et à mesure de la production des nouveaux tissus (1).

L'hydrolyse acide totale du contenu glucidique donne dans les deux cas du glucose et du fructose.

Ces nouveaux tubercules grossissent de plus en plus en se gorgeant des substances mises à leur disposition par les tubercules mères. Ils peuvent parvenir jusqu'à la grandeur des tubercules normaux, quoique de formes différentes de celles des tubercules mères. Dans ces conditions, ils ne donnent pas de tiges normalement en restant simplement dans le sol à température allant de 18 à 30° même pendant un an.

Nous sommes arrivés à faire produire des tiges par ces nouveaux tubercules, en employant les procédés suivants :

1. En transférant ces tubercules mères avec les nouveaux tubercules à la température 35° (la température de 25° s'est révélée insuffisante pour provoquer ce résultat).

2. En sectionnant, trois mois après la récolte, un certain nombre de ces nouveaux tubercules à leurs bases et en les remettant dans des pots, après avoir séparé ainsi les nouveaux tubercules des tubercules mères.

3. En découpant sur un certain nombre de tubercules mères de petits fragments d'environ 2 g tout en laissant les nouveaux tubercules sur ces derniers.

4. En arrosant un lot de ces tubercules mères, portant leurs petits tubercules, avec des solutions de glucose, de fructose ou de saccharose à 1 %.

Au bout de trois à quatre semaines, la moitié des plantes soumises à chacun des traitements énumérés ci-dessus, s'étaient mises à pousser et à s'allonger. Le débourrement n'a généralement pas été normal. Beaucoup de plantes, au lieu de donner des tiges, ont formé des bouquets de grandes

feuilles. Certaines plantes ont donné des tiges et des bouquets de feuilles. Ce n'est que plus tard que les bouquets foliaires se sont développés en tiges.

D'une manière générale, les tiges, au début, ont manifesté une absence de géotropisme en rampant à ras de terre. Ce n'est qu'après un certain temps qu'elles se sont dressées.

Les plantes qui ont donné à la fois des tiges et des bouquets foliaires sont celles qui ont été soumises au traitement n° 3.

Seuls ont démarré et poussé normalement les tubercules de Topinambour préalablement mis au froid, à la température de 5° pour une durée de 12 jours. Ceux-là n'ont pas produit de nouveaux tubercules axillaires.

Ces phénomènes sont à rapprocher des levées partielles de dormance mais non des brachyblastie qu'on observe, par exemple à partir de graines d'arbres fruitiers à noyaux, non traitées par le froid, et qui finissent pourtant par germer au tiède en donnant des pousses feuillées, mais qui demeurent en rosettes [2], [3]. Ils permettront d'étendre à un tout autre matériel les recherches sur la dormance, aussi bien que sur la tubérisation.

(1) P. Hanower, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1228.
(2) P. Chouard, *Annual Review of Plant Physiology*, 11, 1960, p. 191-238.
(3) L. V. Barton, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 27, 1955, p. 311.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la réaction des tissus sur l'assimilation de la silice par le Blé.* Note (*) de Mlle **Liliane Delmas**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'étude simultanée du pH, de la silice mobile et totale de jeunes épis de Blé nous a permis de mettre en évidence la corrélation entre la réaction des tissus et les taux de ces deux formes de silice chez ces organes [1].

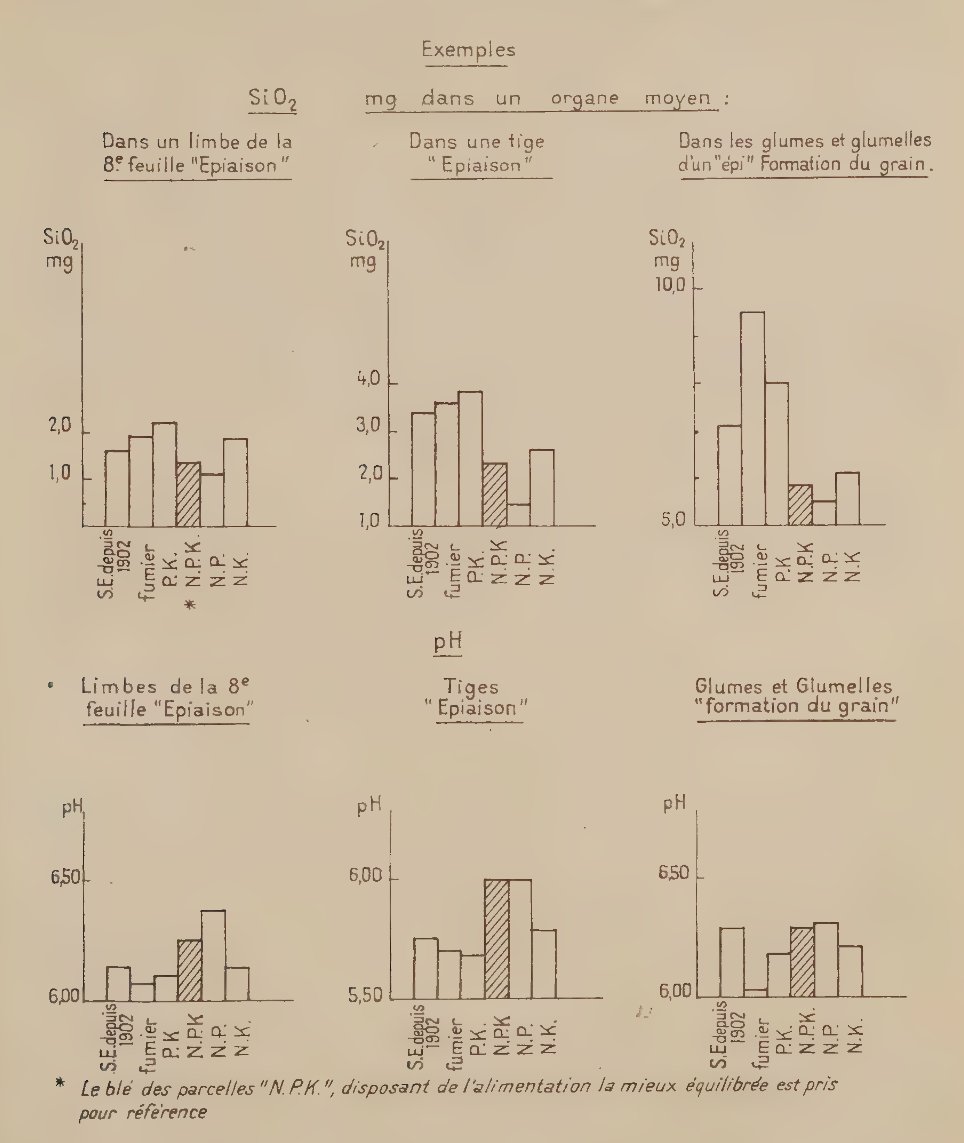
Or, au cours de la végétation de 1957, nous avons étudié l'évolution de la silice totale dans différents organes végétatifs de plants de Blé récoltés sur les parcelles du champ d'expériences de la Station Agronomique de Grignon. Deux groupes de valeurs se distinguent : les plants recevant une fumure azotée minérale (récoltés sur parcelles « N. P. K. », « N. P. » et « N. K. ») sont nettement plus pauvres en SiO_2 que ceux déficients en azote (récoltés sur parcelles « P. K. » et « Sans engrais depuis 1902 ») ou recevant du fumier. Cet antagonisme apparent de l'azote à l'égard de l'absorption de SiO_2 a déjà été mis en évidence, en particulier sur des pailles provenant du même champ [2]. Les plants « N. P. », sans engrais potassique, se caractérisent en général par leur faible teneur en SiO_2 et ceux ne recevant pas d'engrais phosphaté (« N. K. ») par des valeurs de SiO_2 souvent intermédiaires entre celles des deux groupes lorsqu'elles sont considérées dans un organe moyen et non par gramme de matière sèche.

Par ailleurs, au cours de la végétation de 1960, nous avons étudié le pH de différents organes de Blé récolté sur les mêmes parcelles. Ces mesures, effectuées sur les tissus pulvérisés dans l'eau, ne peuvent donner qu'une indication sur la réaction des milieux cellulaires du végétal intact. Elles se répartissent cependant selon les deux groupes déjà mentionnés avec les valeurs de pH les plus élevées quand il y a apport d'engrais azoté minéral. Les plants « N. K. » se caractérisent à nouveau par des valeurs intermédiaires entre celles des deux groupes.

Donc, si nous comparons les valeurs de SiO_2 totale et celles des pH, nous pouvons mettre en évidence, comme pour les épis, les plus fortes valeurs de SiO_2 chez les plants à faible pH (« P. K. » en particulier) et les plus faibles chez ceux à pH plus élevés (« N. P. » en particulier). Cette étroite relation entre la réaction du tissu étudié et sa teneur en SiO_2 se trouve vérifiée dans l'allure générale de l'évolution de ces valeurs chez les limbes et les tiges. Il n'en est plus de même pour les grains, rachis et glumes : dès le début de la formation du grain, survient une profonde perturbation dans les deux groupes de valeurs des pH.

Bien que cette comparaison concerne les résultats des végétations de deux années différentes, elle illustre cependant l'hypothèse déjà exposée de l'enrichissement en SiO_2 des tissus en fonction de l'abaissement de leur pH pendant la période d'intenses besoins nutritifs du végétal.

Or les études effectuées sur l'assimilation de la silice par les végétaux conduisent à des conclusions parfois opposées selon les auteurs, à des faits imprévisibles ou difficiles à interpréter. Il apparaît alors indispensable, lors de toute recherche sur la silice, d'étudier simultanément la réaction



* *Le blé des parcelles "N.P.K.", disposant de l'alimentation la mieux équilibrée est pris pour référence*

des tissus. D'après nos résultats, pour une espèce donnée, le mode de nutrition du végétal influe sur l'assimilation de la silice dans la mesure où il entraîne une modification du pH cellulaire. Mais il ne semble pas qu'on puisse invoquer une action directement antagoniste ou synergique d'un élément donné sur SiO_2. Par exemple, nous n'avions trouvé aucune

différence dans l'absorption de SiO_2 par de jeunes plantules de Blé cultivées sur milieu artificiel en présence de silicate de sodium avec ou sans nitrate d'ammonium. La présence d'azote dans le milieu nutritif n'avait nullement entravé l'assimilation de la silice, contrairement à nos observations lors de conditions de végétations naturelles et seuls les pH de ces plantules auraient permis d'interpréter cette expérience. De même, la tendance à l'acidification des plants déficients en phosphore permet d'expliquer que certains auteurs (3) aient mis en évidence un gain de silice semblant subvenir aux besoins du végétal en phosphore.

Le métabolisme de la silice se révèle donc étroitement dépendant du milieu intérieur de la cellule, lié en particulier à toute modification de la balance acidobasique au sein du végétal. Les recherches sur les systèmes tampons et notamment sur les équilibres acides organiques libres-acides organiques salifiés doivent permettre non seulement d'interpréter les variations de pH observées, résultant des déséquilibres de nutrition offerts par le champ d'expériences de Grignon, mais aussi de prévoir l'absorption de SiO_2 dans le cas d'une alimentation déterminée du végétal.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2402.

(2) M. Coppenet, G. Ducet, J. Guérillot et E. Kahane, *Ann. Agr.*, 17, 1947, p. 564.

(3) *Voir* L. Rothbuhr et F. Scott, *Biochem. J.*, 65, 1957, p. 241 et bibliographie.

(*Laboratoire de Chimie, École nationale d'Agriculture de Grignon, Seine-et-Oise.*)

ZOOLOGIE. — *Quelques observations concernant le cycle de développement chez la Mygale maçonne* Nemesia cæmentaria *Latr.* (Mygalomorpha). Note (*) de M. **Harro Buchli**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Bien que de nombreuses publications sur la systématique des *Nemesia* (famille *Ctenizidæ*) et sur l'architecture de leur terrier aient paru, on connaît peu de choses sur leur biologie et leur comportement. Dans les proches environs de Banyuls-sur-Mer se trouvent trois espèces, *Nemesia simoni*, *Nemesia dubia* et *Nemesia cæmentaria*. La dernière se laisse facilement élever dans des terrariums et même dans des terriers en plâtre au laboratoire. Ici, comme dans la nature, l'Araignée habite un terrier qui est fermé vers l'extérieur par une trappe tronconique possédant une charnière en soie au bord supérieur et se fermant par son propre poids.

Nous avons observé que *Nemesia cæmentaria* subit une estivation partant de la fin du mois de juin et se terminant avec les premières pluies automnales, en septembre ou octobre. Pendant cette estivation, la trappe est bloquée de l'intérieur par une collerette de soie qui en soude le bord à la paroi du terrier. Les femelles adultes et les jeunes ayant construit leur propre terrier pratiquent ce blocage de la trappe et estivent.

Au début du mois de juillet, les femelles adultes pondent entre 30 et 60 œufs et la progéniture éclôt vers la fin de ce mois.

Nous ignorons encore si les jeunes subissent une ou deux mues avant de sortir du cocon.

En supposant qu'une première mue ait lieu dans le cocon, les jeunes se trouvent déjà au 3e ou au 4e stade en août, sans que l'estivation soit terminée, donc sans que la femelle leur ait donné de la nourriture.

Les jeunes s'arrêtent aux 3e et 4e stades jusqu'à ce que l'estivation soit terminée et que leur mère puisse les alimenter. Ces jeunes peuvent atteindre les stades 6 et 7 en novembre ou décembre et le stade 8 en avril ou mai. Mais le nombre de jeunes des stades 6 à 8 cohabitant encore avec leur mère est généralement très réduit.

Les uns après les autres, les jeunes quittent le terrier maternel au cours de l'hiver pour aller creuser leur propre petit terrier pourvu d'une trappe. Mais il n'est pas exclu que le nombre diminue pendant l'estivation et au début de l'automne en raison du cannibalisme auquel succombent les individus les plus faibles.

Les stades 3 et 4 peuvent cependant durer bien plus longtemps. Lorsque la trappe a été arrachée par un glissement de terre ou une autre cause, la femelle obstrue l'entrée avec un épais bouchon de terre et reste inactive pendant plusieurs semaines ou même des mois. La même chose se produit

au laboratoire lorsqu'on dérange et effraie l'Araignée en soulevant plusieurs fois la trappe.

C'est ainsi que nous avons trouvé, dans la nature et au laboratoire, des femelles vivant avec plus de 40 jeunes appartenant aux stades 3 et 4, sept mois encore après l'éclosion, dans le terrier bouché. Six à sept mois de jeûne ne semblent nuire ni aux petites *Nemesia*, ni à leur mère.

Supposant que la longueur du fémur (de la dernière patte gauche) et la longueur et largeur du céphalothorax ne changent pas à l'intérieur d'un même stade, et ayant mesuré environ 150 animaux, nous trouvons jusqu'ici sept catégories de jeunes montrant des dimensions assez régulières. Si la première mue se fait dans le cocon, il y aurait donc en tout huit stades avant l'état adulte. Le nombre de ces stades doit cependant être vérifié sur une plus grande quantité de jeunes et, avant tout, par l'observation directe d'animaux marqués, ce qui est possible dans nos nids en plâtre à paroi de verre.

Dépendant des conditions extérieures (humidité, température et surtout alimentation), ces stades semblent être accomplis en un ou deux ans, ou même plus.

D'après leurs dimensions, les mâles que nous capturons dans la nature ou obtenons dans nos élevages, deviennent généralement adultes au 9ᵉ stade, et plus rarement au 10ᵉ. Lorsqu'ils sont « juvéniles », ces mâles mènent la même vie que les femelles. Ayant quitté le terrier maternel, les mâles juvéniles qui ne se distinguent morphologiquement pas encore des jeunes femelles, creusent leur propre terrier et construisent une trappe.

Quand ils se trouvent à la fin du 8ᵉ stade, ils bouchent l'entrée de leur terrier et se transforment pendant l'estivation par une dernière mue en mâles adultes. Ces derniers se distinguent facilement des femelles par la forme des pédipalpes, l'organe d'accouplement, et par le céphalothorax plus arrondi et plus velu que celui des femelles. Enfin leur opisthosoma est bien plus petit et les pattes plus longues par rapport au corps entier que chez les femelles.

Dans les élevages, au laboratoire, les mâles adultes apparaissent à partir du début de septembre. Ils quittent alors leur terrier et mènent une vie errante. La dernière mue diminue les géotropisme et thigmotropisme, car, si auparavant ils s'enterraient automatiquement chaque fois qu'on les extrayaient de leur terrier pour les placer dans un autre terrarium, ils ne creusent plus du tout la terre à l'état adulte. Pendant le jour, ils se cachent sous des pierres et, pendant la nuit, ils semblent aller à la recherche de femelles.

Fait intéressant, les mâles que nous gardons actuellement dans des terrariums pour assister à l'accouplement et connaître leur longévité, n'acceptent plus de nourriture. Les Grillons, Fourmis et petits Coléoptères que les mâles chassent avidement quand ils sont jeunes et quand ils vivent dans des

terriers, ne suscitent aucun intérêt chez les mâles adultes. Il est donc possible que le stade d'adulte soit éphémère et que le mâle disparaisse après la saison d'accouplement ainsi qu'on l'observe chez beaucoup d'autres espèces [Millot (1), Berland (2)].

Les femelles ne semblent être adultes qu'à partir du stade 10. Mais il y a certainement des mues postnuptiales, puisque nous avons observé la régénération de pattes perdues chez de très grandes et apparemment vieilles femelles. Les femelles grandissent vraisemblablement pendant toute leur vie et subissent des mues de temps en temps car leur taille varie beaucoup.

Si, dans les meilleures conditions, les mâles peuvent atteindre le stade adulte en un an, les femelles nous paraissent se développer plus lentement et n'atteindre le premier stade nuptial, c'est-à-dire le 10e, qu'après deux ans.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) J. Millot, *Ordre des Aranéides*, in Grassé, *Traité de Zool.*, VI, Masson, Paris, 1949.

(2) L. Berland, *Les Arachnides*, Lechevalier, Paris, 1932.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-mer, Pyrénées-Orientales.*)

CYTOLOGIE. — *Études sur la structure inframicroscopique du cinétoplaste chez* Leishmania tropica. Note (*) de M. **Chandra K. Pyne**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le cinétoplaste ou cinétonucleus est un organite limité aux Flagellés de la famille des Trypanosomidæ et de la famille des Bodonidæ (*Cryptobia*, *Bodo*, etc.). Il est situé près du cinétosome ou blépharoplaste et, par conséquent, est assez souvent confondu avec l'appareil parabasal ou appareil de Golgi, aujourd'hui encore, bien que la différence dans leur ultrastructure soit nettement démontré à l'aide de la microscopie électronique.

Le cinétoplaste de *L. tropica* a fondamentalement la forme d'un disque, 1,2 μ de diamètre et 0,5 μ de hauteur en moyenne. A l'intérieur, le cinétoplaste contient, près de la membrane cinétoplastique du côté du cinétosome, un disque constitué par des fibrilles osmiophiles, qui apparaît en général comme une bande striée dans les coupes transversales du cinétoplaste (*fig.* 1-4). Quelques micrographies électroniques donnent l'impression que ces fibrilles sont constituées par de fins granules réunis par un mince filament. La même structure a été trouvée chez *Leishmania donovani* par Chang (1956) ([1]) (qui l'a interprétée à tort comme une partie du blépharoplaste) et par Pyne et Chakraborty (1958) ([2]), et chez *Trypanosoma equiperdum* par Anderson, Saxe et Beams (1956) ([3]). Outre ce disque, le cinétoplaste du *L. tropica* montre quelques minces doubles membranes osmiophiles, fermées à leurs extrémités, qui représentent évidemment des coupes de plis aplatis. Dans quelques coupes du cinétoplaste, on peut voir entre ces doubles membranes quelques structures rondes et homogènes, d'environ 0,2 μ de diamètre, qui sont des images de surface de ces plis (*fig.* 1, S). Parmi ces plis, il en est quelques-uns en tubules avec une mince paroi osmiophile. Les plis-cloisons, ainsi que les tubules sont parfois en relation avec la membrane cinétoplastique et vraisemblablement proviennent de cette dernière. Ni ces plis-cloisons, ni ces tubules n'ont été décrits chez *L. donovani* ou chez *T. equiperdum*.

EXPLICATIONS DES PLANCHES.

CS, cinétosome; CP, cinétoplaste; EC, évagination cinétoplastique, FC, formation concentrique; G, appareil de Golgi; F, flagelle; S, image d'une saillie du cinétoplaste.

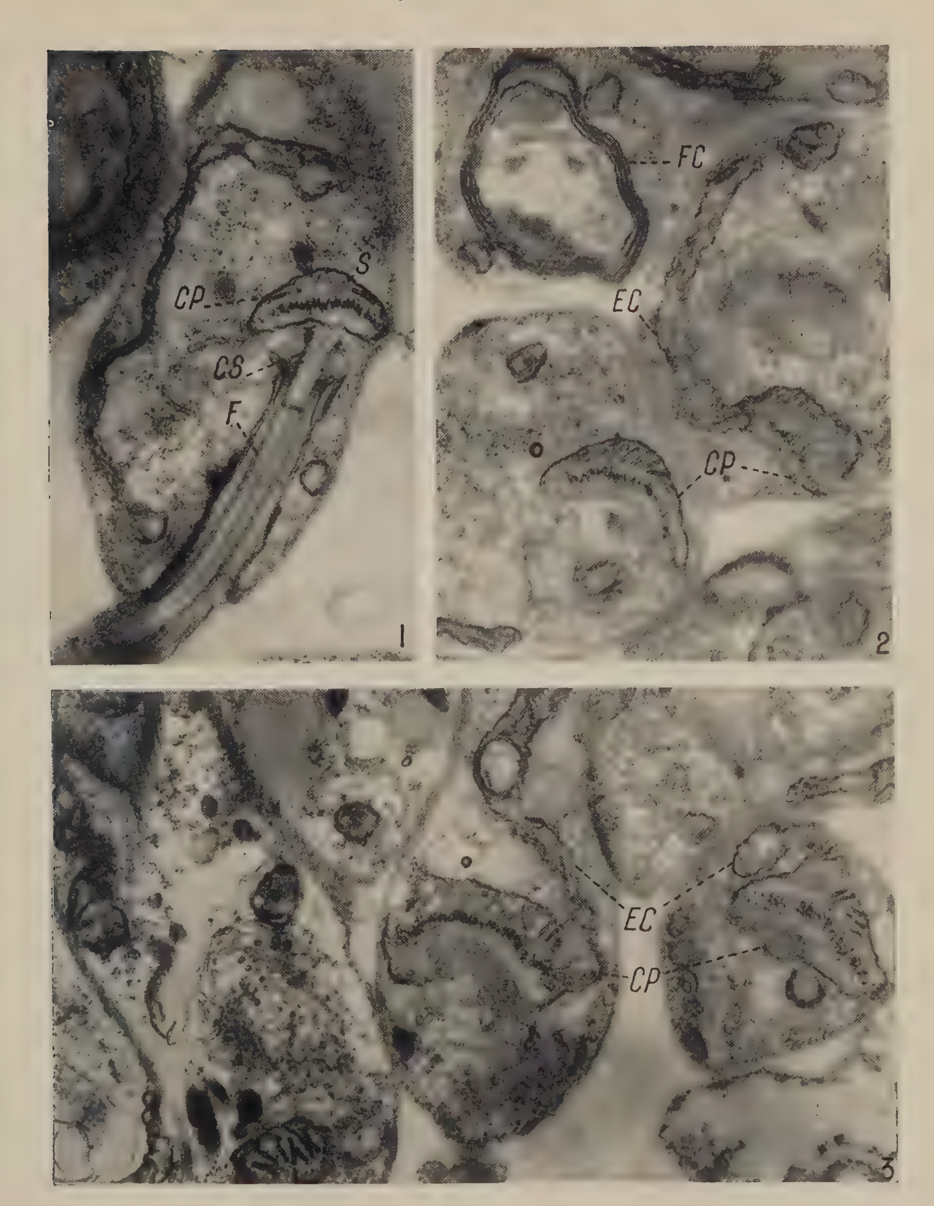
Planche I.

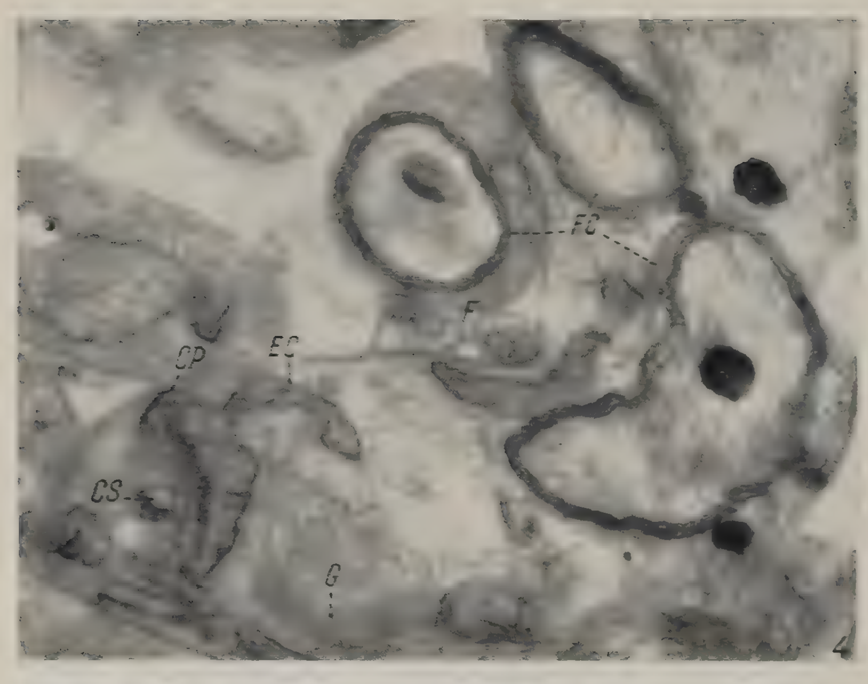
Fig. 1. — Coupe d'un Protozoaire montrant le flagelle, le cinétoplaste et le cinétosome (G × 30 000).

Fig. 2. — Dans une des cellules on voit une évagination cinétoplastique; dans une autre on voit une formation concentrique (G × 30 000).

Fig. 3. — Les cinétoplastes avec leurs disques et leurs saccules (G × 30 000).

PLANCHE I.




FC
F
EC
CP
CS
G
4

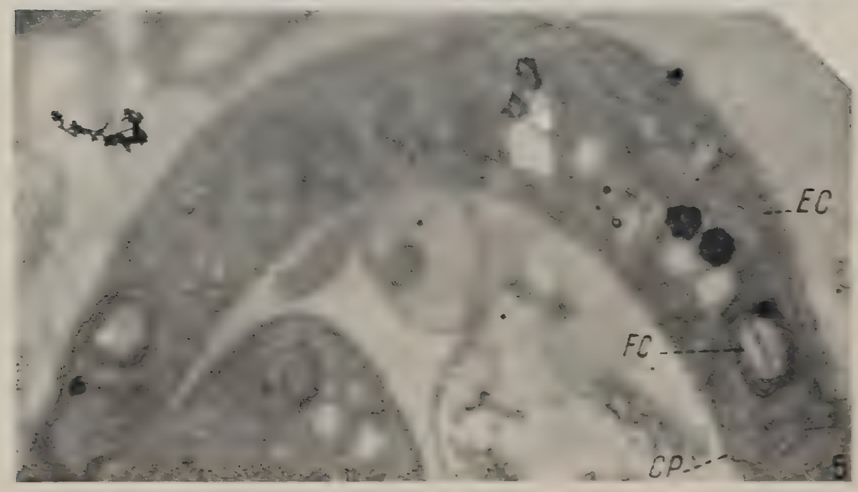

EC
FC
CP
5

PLANCHE II.

Fig. 4. — On voit ici le cinétosome, le cinétoplaste avec une évagination, l'appareil de Golgi, et deux formations concentriques dans la même cellule (G × 30 000).

Fig. 5. — A noter une formation concentrique dans l'évagination cinétoplastique, marquée par une flèche (G × 27 500).

La surface du cinétoplaste chez *L. tropica* peut se prolonger de temps en temps par des évaginations (*fig.* 2-5). Nous ne savons pas si ces évaginations sont constantes mais cela nous paraît bien probable, étant donné la fréquence avec laquelle nous les voyons dans les coupes ultra-minces. Ces évaginations peuvent atteindre des dimensions importantes, elles parviennent assez souvent jusqu'à l'extrémité postérieure de la cellule. Ces évaginations contiennent aussi des saccules et des tubules qui leur donnent un aspect très semblable aux mitochondries. En vérité dans les micrographies électroniques, il est impossible de reconnaître s'il s'agit d'une mitochondrie ou d'une évagination du cinétoplaste (*fig.* 2 et 4). Pourtant dans les Protozoaires vivants, examinés au microscope à contraste de phase, les mitochondries paraissent comme des granules distincts.

Les micrographies électroniques de *L. tropica* montrent une autre structure assez singulière. Ce sont des formations concentriques constituées de doubles membranes (*fig.* 2, pl. I, et pl. II). On en trouve jusqu'à trois sur une coupe, mais il est probable que le Flagellé dans sa totalité en contient davantage. Ces formations peuvent avoir tous les contours possibles, sphérique, ovale, ellipsoïde ou même irrégulier. La longueur maximale observée est de 1,5 μ, la largeur au maximum 1 μ. Chacune de ces formations a un nombre variable de doubles membranes, qui peut aller jusqu'à 10. Chaque membrane a une épaisseur d'environ 40 Å; l'espace entre les deux membranes d'une paire ainsi que celui entre deux paires sont très variables, les membranes étant en réalité ondulées. Dans quelques cas, il y a seulement une double membrane externe et une double membrane interne, tandis que l'espace entre les deux est occupé par des saccules, semblables à ceux rencontrés dans les mitochondries ou dans le cinétoplaste. Le centre de ces structures concentriques peut présenter le même aspect que le reste du cytoplasme, ou peut être plus clair que celui-ci, on peut encore montrer des structures diverses. Dans quelques cas nous avons pu voir que ces structures concentriques peuvent être en relation avec les mitochondries (ou avec les évaginations cinétoplastiques ?) ou bien en contact direct avec le cinétoplaste même (*fig.* 3, pl. II). Dans les deux cas, la membrane mitochondriale ou cinétoplastique constitue la membrane externe de ces structures.

Des formations concentriques comparables à celles que nous avons trouvées dans notre matériel, ont été décrites également dans divers autres matériels. Chez les Protozoaires de telles structures ont été trouvées

chez les Grégarines par Grassé et Théodoridès (1959) ([4]) chez *Plasmodium berghei* par Rudzinska et Trager (1959) ([5]), et par nous chez un autre Flagellé — *Cryptobia helicis* (travaux non publiés). Rudzinska et Trager, par des considérations théoriques, les ont interprétées comme des mitochondries; cela nous paraît bien probable, si l'on considère la métamorphose des mitochondries en structures comparables dans les spermatides d'*Helix pomatia*, décrite par Grassé, Carasso et Favard (1956) ([6]). Mais les formations concentriques chez *P. berghei* ont leur origine dans la « plasma membrane » tandis que, dans notre matériel, elles sont de provenance cinétoplastique ou mitochondriale.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

([1]) P. C. Chang, *J. Parasitol.*, 42, 1956, p. 126.

([2]) C. K. Pyne et J. Chakraborty, *J. Protozool.*, 5, 1958, p. 264.

([3]) A. Anderson, L. H. Saxe et H. W. Beams, *J. Parasitol.*, 42, 1956, p. 11.

([4]) P.-P. Grassé et J. Théodoridès, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12e série, 1, 1959, p. 237.

([5]) M. A. Rudzinska et W. Trager, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 632.

([6]) P. P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Ann. Sc. Nat., Zool.*, 11e série, 18, 1956, p. 339.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S. 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence d'ultrastructures absorbantes dans l'intestin postérieur des Insectes.* Note (*) de M. **Charles Noirot** et Mme **Cécile Noirot-Timothée**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans certaines régions de l'intestin postérieur, les cellules épithéliales ont un cytoplasme « strié » dans la partie apicale, en dessous de l'intima chitineuse. Cet aspect est dû à la présence de nombreux replis membranaires, entre lesquels les mitochondries abondent. Ces structures rappellent celles décrites dans le rein des Vertébrés et les tubes de Malpighi, mais avec une polarité inverse.

Nos recherches sur les Protistes commensaux des Termites nous ont conduits aux observations suivantes sur l'ultrastructure de l'intestin postérieur. Chez l'ouvrier d'*Anoplotermes* aff. *sanctus* Silv., comme chez tous les Termites humivores, le proctodeum est très long. Nos observations portent sur la région terminale : rectum et dilatation qui le précède.

Voici la structure la plus fréquemment observée : L'épithélium est limité vers la lumière intestinale par l'intima épaisse de 0,7 μ, et extérieurement par une basale extrêmement mince. Cet épithélium est formé de *deux couches de cellules* : une couche externe de cellules très aplaties, à noyau assez régulièrement ovoïde, forme une enveloppe continue, dont l'épaisseur varie de 0,1 à 1,5 μ, sauf au niveau des noyaux (*pl.* I). La couche interne est composée de cellules beaucoup plus hautes, renfermant un noyau au contour irrégulier. Alors que la limite entre cellules internes et cellules externes est simple, les cellules de la couche interne s'affrontent entre elles suivant une surface extrêmement contournée (*pl.* I). Mais c'est leur bord apical qui présente les différenciations les plus remarquables. Sous l'intima chitineuse, la membrane se replie irrégulièrement vers l'intérieur, délimitant des compartiments cytoplasmiques plus ou moins digités, où abondent les mitochondries (*pl.* II). L'orientation générale apico-basale de ces replis confère au cytoplasme un aspect strié, déjà perceptible en microscopie optique.

Cette organisation, variable dans le détail (*pl.* II, *fig.* 1 et 2), s'observe aussi bien dans le rectum que dans la dilatation qui le précède; mais dans l'un et l'autre de ces segments intestinaux, il existe des zones d'épithélium banal.

Chez le Grillon domestique (*Acheta domestica* L.), dans la partie qui précède le rectum, l'épithélium intestinal se compose d'une seule couche de cellules (*pl.* III, *fig.* 1), dont l'apex présente, sous l'intima chitineuse, des replis équivalents à ceux que nous venons de signaler chez les Termites (*pl.* III, *fig.* 2). La région opposée beaucoup plus pauvre en mitochondries, est limitée par une basale plus épaisse, et renferme un lacis de membranes doubles, irrégulièrement anastomosées, qui se résolvent par place en un chapelet de petites vésicules (*pl.* IV).

Cet aspect rappelle les images classiques de pinocytose et laisse supposer que ces membranes représentent de fines digitations de la membrane externe.

La limite entre les cellules épithéliales est simple dans la partie moyenne, au niveau du noyau, mais présente des indentations extrêmement complexes aussi bien dans la région apicale que dans la région basale.

Nos images évoquent de façon extrêmement frappante celles du tube contourné du rein des Vertébrés ([illegible]) et des tubes de Malpighi des Insectes ([illegible]), ([illegible]), mais dans ces deux cas, la polarité est inverse, car c'est la *partie basale* de la cellule qui se trouve ainsi compartimentée. La complexité des jonctions intercellulaires s'observe également dans ces mêmes tissus.

Bien que la signification physiologique de cette organisation ne puisse être exactement précisée, ces observations prennent une importance particulière à la lumière des conceptions récentes sur l'excrétion des Insectes (*cf.* revue dans Craig ([illegible])). Les travaux de Ramsay ont en effet montré que les tubes de Malpighi excrètent ou laissent diffuser un très grand nombre de substances dont beaucoup sont ensuite réabsorbées par l'intestin postérieur.

Il importe maintenant de préciser si cette spécialisation de l'épithélium proctodéal existe chez tous les Insectes, et en quelles régions de l'intestin postérieur. D'ores et déjà, les données de l'histologie classique peuvent nous donner d'utiles indications. On peut s'attendre à retrouver une organisation comparable au niveau des papilles rectales décrites chez maints Insectes. Chez les Termites, l'aspect histologique du rectum le suggère chez toutes les espèces que nous avons examinées, car il comporte toujours six replis longitudinaux formés de hautes cellules à cytoplasme strié dans sa partie apicale; mais en outre, d'autres régions de l'intestin postérieur peuvent présenter le même aspect histologique; le fait a été signalé par Kovoor ([illegible]) chez les *Microcerotermes*, et nous l'avons retrouvé chez de nombreux Termitidae.

EXPLICATION DES PLANCHES.

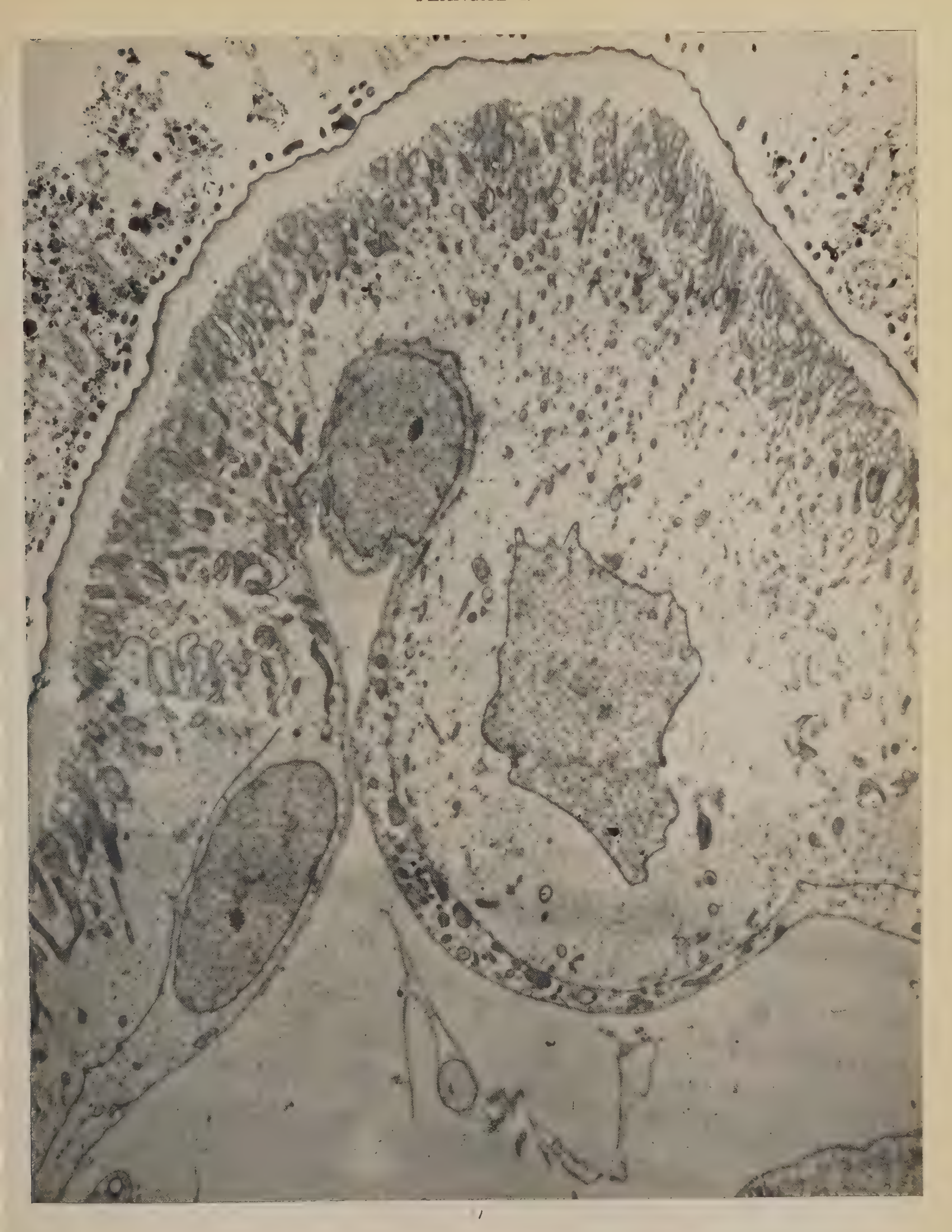
Planche I. — *Anoplotermes*.

L'épithélium de l'intestin postérieur, avant le rectum, comporte deux couches de cellules : sous l'intima chitineuse (*en haut*), grandes cellules à noyau irrégulier, entourées extérieurement de cellules très aplaties à noyau ovoïde. Noter l'aspect de la région apicale des grandes cellules et, *à gauche* de la figure, leur mode d'affrontement. (G × 7 500.)

Planche II. — *Anoplotermes*.

Détail de la partie apicale de l'épithélium proctodéal. Sous l'intima (*à droite*), les replis de la membrane cellulaire délimitent des compartiments riches en mitochondries. Fig. 1 : Dilatation précédant le rectum (même niveau que la planche I); Fig. 2 : Rectum. (G × 30 000.)

PLANCHE I.



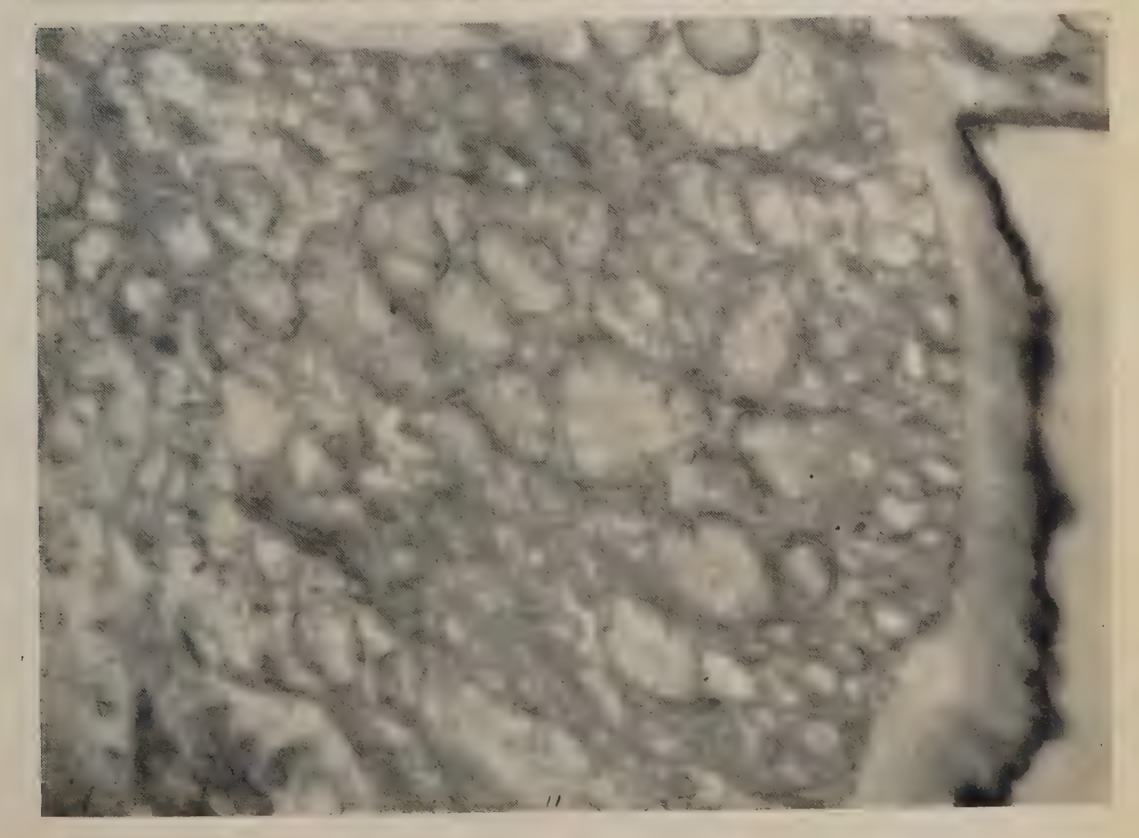
1

1

2

PLANCHE III.

1



2

PLANCHE IV.



PLANCHE III. — *Acheta domestica.*

Fig. 1. — Intestin postérieur avant le rectum. L'épithélium se compose d'une seule couche de cellules dont les faces interne (*à droite*) et externe (*à gauche*) présentent des différenciations membranaires caractéristiques. (G × 3 600.)

Fig. 2. — Détail du pôle apical (ou interne) des cellules épithéliales. On retrouve, comme chez *Anoplotermes*, des replis membranaires et de nombreuses mitochondries. (G × 30 000.)

PLANCHE IV. — *Acheta domestica.*

Détail du pôle basal (ou externe) de l'épithélium proctodéal. La membrane cellulaire émet, dans le cytoplasme, un réseau de digitations qui se résolvent par places en des chapelets de vésicules. Les mitochondries sont rares. Noter, à gauche, la membrane basale. (G × 40 000.)

Fixation à l'acide osmique tamponné suivant Palade.
Microscope électronique, R. C. A. EMU 3 D.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. RHODIN, *Intern. Rev. Cytol.*, 7, 1958, p. 485-534.
(2) H. W. BEAMS, T. N. TAHMISIAN et R. L. DEVINE, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 1, 1955, p. 197-202.
(3) A. BERKALOFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2807.
(4) R. CRAIG, *Annu. Rev. Entomol.*, 5, 1960, p. 53-68.
(5) J. KOVOOR, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 445-457.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., Paris,*
et *Centre d'Enseignement supérieur d'Abidjan, Côte-d'Ivoire.*)

HISTOLOGIE. — *Contribution à l'histoenzymologie de la glande surrénale chez* Bos taurus *L. adulte.* Note (*) de M[lle] **Lucie Arvy**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Analyse de la répartition d'activités leucyl β-naphtylamidasique, histaminoxydasique, tyraminoxydasique, déshydrogénasique, phosphomonoestérasiques, adénosine-triphosphatasique, acétylnaphtolestérasique, butyryl- et acétylcholinestérasiques histochimiquement décelables.

La glande surrénale des bovins est riche en phosphatases (¹), l'activité phosphomonoestérasique alcaline étant localisée dans la glomérulaire et dans la zone externe de la fasciculée (²) alors que l'activité phosphomonoestérasique acide prédomine dans la zone périphérique de la médullo-surrénale (³). Il existe, en outre, un système qui déphosphoryle l'adénosine-triphosphate dans certains granules isolés par centrifugation de la médullo-surrénale homogénéisée de la Vache (⁴). Quelques recherches biochimiques (⁵), (⁶), (⁷), (⁸) ont démontré que la glande surrénale des bovins est riche en estérases carboxyliques : prévalente dans la médullo-surrénale, l'activité enzymatique est, pour une large part, acétylcholinestérasique (⁵) et concentrée dans la fraction des microsomes ; l'activité estérasique manque dans les gros granules isolés de la surrénale, qui, eux, sont riches en oxydases, puisqu'ils oxydent le citrate, le fumarate, le succinate et le cétoglutarate (⁵). L'étude microchimique comparée de l'activité succinodéshydrogénasique dans les diverses zones surrénaliennes fait apparaître des activités faibles, et à peu près équivalentes, dans la médullo-surrénale et dans la glomérulée, quand la fasciculée a une activité forte (⁹).

J'ai visé à compléter et à préciser nos connaissances en recherchant des activités aminoxydasiques, peptidasiques et succinodéshydrogénasique (sur coupes à la congélation de surrénale fraîche) ainsi que des activités estérasiques (après fixation par le formol à 10 % neutre et froid). J'ai décelé simultanément les catécholamines et les substances métachromatiques, en faisant suivre la réaction de Hillarp et Hokfelt (¹⁰) d'une coloration par le bleu de toluidine ; ce dernier augmente le contraste entre les cellules noradrénalinogènes et adrénalinogènes, tout en révélant les nerfs myélinisés.

Observations. — Étudiée dans des conditions identiques (molarité du substrat, pH, température, temps) la surrénale du bovin adulte n'oxyde pas la tryptamine alors qu'elle oxyde assez fortement la tyramine et l'histamine. L'histaminoxydase prédomine dans la glomérulée et dans la zone noradrénalinogène ; l'activité enzymatique est moins forte dans la

fasciculée et elle présente là un gradient décroissant de la périphérie vers la réticulée. L'activité tyraminoxydasique est assez forte dans la médullo-surrénale pour permettre de révéler électivement cette partie de la glande; la tyramine est oxydée un peu plus fortement par la zone noradrénalinogène que par la zone adrénalinogène.

La mise en évidence d'une activité déshydrogénasique confirme entièrement les observations microchimiques (°); l'activité est très forte dans la fasciculée; elle existe dans la glomérulée et manque dans la zone intermédiaire et dans la réticulée; elle est faible dans la zone noradrénalinogène et encore plus faible dans la zone adrénalinogène.

L'activité leucyl β-naphtylamidasique est limitée à la capsule et à la glomérulée.

Seule la glomérulée est très riche en phosphomonoestérase alcaline; une faible activité existe dans la zone tout externe de la fasciculée et dans la zone noradrénalinogène. Seule la zone adrénalinogène est très riche en phosphomonoestérase acide et en adénosine-triphosphatase, mais les vaisseaux de la glomérulée sont parfaitement révélables par leur activité adénosine-triphosphatasique.

La recherche des activités estérasiques carboxyliques permet de voir que la glomérulée, la zone externe de la fasciculée et la zone adrénalinogène de la médullo-surrénale hydrolysent fortement l'acétate α-naphtol; la glomérulée hydrolyse également bien l'acétyl- et la butyrylcholine, au niveau d'un très fin réseau vasculo-nerveux; mais tout le reste du cortex est sans action sur ces deux esters. La médullo-surrénale contraste avec l'ensemble (zone intermédiaire, fasciculée et réticulée) par son aptitude à hydrolyser les deux esters de la choline; la zone centro-médullaire, noradrénalinogène, étant de beaucoup la plus active.

En conclusion : la glomérulée a des activités peptidasique, histaminoxydasique, et déshydrogénasique; elle hydrolyse le β-glycérophosphate de sodium, tant en milieu acide qu'alcalin; ses vaisseaux ont une activité glycérophosphatasique et adénosine-triphosphatasique; son réseau nerveux hydrolyse la butyryl- et l'acétylcholine. La fasciculée dans son ensemble a une faible activité histaminoxydasique et une forte activité déshydrogénasique; la zone externe de la fasciculée a des activités phosphomonoestérasiques alcalines et acétylnaphtolestérasiques assez fortes, la zone interne de la fasciculée et la réticulée étant peu actives. La zone périphérique adrénalinogène de la médullo-surrénale oxyde la tyramine; elle hydrolyse fortement le β-glycérophosphate en milieu acide et l'adénosine-triphosphate, l'acétate d'α-naphtol, l'acétyl- et la butyrylcholine; la zone centrale, noradrénalinogène de la médullo-surrénale, a une faible activité phosphomonoestérasique alcaline et possède des activités tyraminoxydasiques butyryl- et acétylcholinestérasiques relativement très fortes.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) R. Granger et H. Bessoles, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, 5, 1945, p. 45-47.
(2) L. Nicander, *Acta Anat.*, *suppl.* 16, 14, 1952, p. 7-88.
(3) D. Picard et G. Vitry, *C. R. Assoc. Anat.*, 41, 1954, p. 3-11.
(4) N. A. Hillarp et B. Falck, *Acta Endoc.*, 22, 1956, p. 95-106.
(5) W. Antopol et D. Glick, *J. Biol. Chem.*, 132, 1940, p. 669-673.
(6) N. Langemann, *Brit. J. Pharm.*, 6, 1951, p. 318-324.
(7) P. Hagen, *J. Physiol.*, 129, 1955, p. 50-52.
(8) H. Blaschko et A. D. Welch, *Arch. exp. Path. Pharm.*, 219, 1953, p. 17-22.
(9) D. Glick et S. N. Nayyar, *J. Histochem. Cytochem.*, 4, 1956, p. 389-396.
(10) *J. Histochem. Cytochem.*, 3, 1955, p. 1-5.

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence de systèmes peroxydasiques, oxydant l'alcool chez l'alcoolique.* Note (*) de MM. **Jean Trémolières** et **Louis Carré**, présentée par M. Robert Courrier.

L'alcool (0,4 à 0,8 g/kg) élève les dépenses caloriques basales de 40 à 50 % chez l'alcoolique. Il n'a pas cet effet sur l'alcoolique cirrhotique et le sujet normal. Après ingestion d'alcool, le plasma de l'alcoolique et du cirrhotique est capable d'oxyder 1/4 de l'alcool présent lorsqu'on ajoute de l'ATP ou de la DL-valine. Le sujet normal ne présente pas cette activité. Le cyanure inhibe cet effet. L'alcoolique développe donc une activité peroxydasique lorsqu'il ingère de l'alcool. Les taux de l'azote résiduel et du phosphore organique labile s'élèvent dans le plasma après ingestion d'alcool chez l'alcoolique. Il est donc probable que l'alcoolique peut oxyder l'alcool par un système peroxydasique utilisant des nucléotides comme substrat. Il y a là une explication possible à la toxicité chronique de l'alcool.

Keilin et Hartree [1] avaient montré que plusieurs systèmes oxydasiques (xanthine-oxydase — catalase, D-aminoacide-oxydase), pouvaient oxyder l'alcool *in vitro*. Le fonctionnement de tels systèmes chez l'Homme restait douteux. Ce travail présente une série de faits qui rendent très probables ces voies « toxiques » de métabolisation de l'alcool chez l'alcoolique.

Nous avions observé [2] l'extrême dénutrition azotée de la cirrhose alcoolique, dénutrition plus intense que ne le comportait la réduction alimentaire comme si, chez l'alcoolique, l'alcool produisait un gaspillage azoté au lieu de l'épargne azotée normale. C'est à la recherche des processus susceptibles de rendre l'alcool responsable d'un gaspillage protidique que nous nous sommes attachés.

1. *L'alcool a une A. D. S. chez l'alcoolique.* — Il est bien établi, en particulier par E. Le Breton [3], que l'alcool n'a pas d'A. D. S. chez le sujet normal recevant moins de 2 g d'alcool par kilogramme. Le tableau I montre qu'il en est bien ainsi chez le sujet normal, mais que chez l'alcoolique, l'alcool a, sauf dans un cas, une A. D. S. indiscutable (tableau I).

En moyenne, l'élévation du métabolisme basal (M B) est de + 42 % dans 12 cas. 10 cas sur 12 présentent une élévation supérieure à 20 %. Par voie veineuse, l'élévation est en moyenne de + 53 %.

Chez les cirrhotiques alcooliques, nous n'avons pas observé d'élévation du M. B. par l'alcool. Schaeffer et Le Breton [4] ont montré qu'un fonctionnement surrénal normal était nécessaire pour le déclenchement de l'A. D. S. et l'on sait que chez les dénutris, il est rare d'observer une A. D. S. Or, les cirrhotiques alcooliques étudiés étaient dans un état de très sévère dénutrition.

2. *Activité peroxydasique oxydant l'alcool dans le plasma des alcooliques.* — Nous avons fait ingérer de 0,5 à 0,8 g d'alcool par kilogramme aux sujets du tableau II. Le sang a été recueilli 30, 60 et 150 mn après. Dans le plasma, on a ajouté soit 10 μM d'adénosine triphosphate (ATP) par millilitre, soit

25 μM/ml de DL-valine. L'alcool a été dosé en triple, dans la plupart des cas, par la méthode de Nicloux-Le Breton, avant et après 30 mn d'incubation à 37°.

Les quantités relatives d'alcool, d'ATP ou de DL-valine intervenant dans la réaction, on a ajouté dans les divers échantillons une quantité d'alcool telle que la quantité présente soit à peu près identique à celle de la flèche d'alcoolémie.

Chez l'alcoolique et le cirrhotique, on a toujours observé, au moins sur un échantillon, une oxydation d'alcool supérieure à 50 μg/ml. Le cyanure de potassium (4 mM/l) inhibe ce phénomène.

Sur les sujets normaux, on n'observa que 2 fois sur 20 une disparition d'alcool supérieure à 30 mg/l, et elle fut toujours inférieure à 51 mg/l.

Ainsi, avec des concentrations d'alcool de l'ordre de 700 à 1 200 μg/ml, l'adjonction d'ATP ou de DL-valine permet donc une oxydation atteignant le quart de l'alcool présent chez l'alcoolique et le cirrhotique, alors que chez le sujet normal, la disparition d'alcool ne dépasse pas le 20e de la dose présente.

3. *Élévation de l'azote résiduel et du phosphore organique acidosoluble labile du plasma pendant l'oxydation de l'alcool chez l'alcoolique.* — Le tableau III présente l'évolution des taux plasmatiques d'azote résiduel et de phosphore soluble dans l'acide trichloracétique à 10 % hydrolysable en 7 mn à 100° dans ClH N.

On voit que chez l'alcoolique, l'oxydation de l'alcool s'accompagne d'une élévation de l'azote résiduel et des composés phosphorés organiques plasmatiques. Les taux d'urée, d'acide urique ne varient pas au cours de l'oxydation de l'alcool. Par contre, l'azote protéique s'élève, chez l'alcoolique et le cirrhotique oxydant l'alcool, de façon peu significative. L'effet sur l'azote résiduel est d'autant plus net que la dose d'alcool est plus élevée.

Discussion. — Les systèmes peroxydasiques mis en évidence chez l'alcoolique expliqueraient l'extra-chaleur que produit chez lui l'oxydation de l'alcool aux doses utilisées, puisque ces systèmes sont classiquement non couplés à des phosphorylations, c'est-à-dire ne produisent que de la chaleur. L'élévation conjointe de l'azote résiduel et du phosphore organique du plasma, permet de penser que l'organisme lui-même libère dans le plasma les nucléotides susceptibles de servir de substrat aux systèmes peroxydasiques. Une explication simple pourrait donc relier les trois faits observés : l'existence chez l'alcoolique d'un système vicariant d'oxydation de l'alcool, système peroxydasique utilisant, en particulier, des nucléotides comme substrats.

Les faits rapportés posent encore de nombreuses questions. Le cirrhotique alcoolique qui a une activité peroxydasique pendant qu'il oxyde l'alcool n'augmente, en général, pas sa consommation d'oxygène. Une analyse des

– Tableau 1 –

Effets de l'alcool (0,4 à 0,8 g/kg) sur la dépense calorique de l'homme (conditions basales) :

(1) avant ingestion ou perfusion ; (2) une heure après.

(Moyennes – écarts moyens)

	Voie	Dose (g)	Oxygène L/heure (1)	Oxygène L/heure (2)	CO_2 L/heure (1)	CO_2 L/heure (2)	Q.R. (1)	Q.R. (2)	Calories/h (1)	Calories/h (2)	Variations absolues M.B.	Variations absolues Q.R.
Normaux 6 cas	veineuse	0,4/kg	10,1 ± 2,4	11,6 ± 3,3	8,3 ± 1,8	8,6 ± 2,1	0,83 ± 0,03	0,74 ± 0,02	40 ± 11	43 ± 12	+ 7 % ± 7	– 9,5 ± 1,5
5 cas	per os	0,8/kg	11,9 ± 1,9	13,1 ± 2,5	9,4 ± 1,4	9,7 ± 1,6	0,80 ± 0,014	0,72 ± 0,02	45 ± 8	45 ± 8	+ 8,9 ± 2,9	– 6,4 ± 1
Alcooliques 5 cas	veineuse	0,4/kg	11,8 ± 3,2	21,8 ± 4,1	9,8 ± 2,2	16,5 ± 2,3	0,83 ± 0,03	0,73 ± 0,053	51 ± 12	78 ± 14	+ 53 ± 22	– 6 ± 1,7
7 cas	per os	0,8/kg	12,5 ± 1,8	17,2 ± 2,2	9,8 ± 1	12,2 ± 1,1	0,79 ± 0,013	0,71 ± 0,019	42 ± 9	55 ± 10	+ 34 ± 12	– 8,3 ± 1
Cirrhoses alcooliques 8 cas	veineuse	0,4/kg	9,3 ± 2,9	10,5 ± 3,2	7,4 ± 2	7,6 ± 2,1	0,79 ± 0,04	0,72 ± 0,03	34,5 ± 12	36 ± 13	+ 8 ± 18	– 7,6 ± 1,4
10 cas	per os	0,8/kg	12,66 ± 1,8	14,67 ± 2,1	9,85 ± 1,7	10,39 ± 1,5	0,772 ± 0,02	0,71 ± 0,02	40,6 ± 8	45,1 ± 9	+ 12,4 ± 4	– 6,5 ± 1,2

– Tableau 2 –

Activités peroxydasiques du plasma (en gamma/ml d'alcool disparu en 30 min. d'incubation à 37° (1).

	Avec ATP (10 μM/ml)					Avec DL Valine (25 μM/ml)				
	Nb. cas	Temps après ingestion de 0 g,5 d'alcool/kg				Nb. cas	Temps après ingestion de 0 g,5 d'alcool/kg			
		0	30'	60'	150'		0	30'	60'	150'
Normaux	4					1				
Moyenne		– 26	+ 22	+ 4	– 7		+ 11	+ 92	+ 184	– 16
Ecart moyen		± 12	± 6	± 17	± 25					
Extrêmes		(–10–40)	(+15 +30)	(–20 +35)	(–50+38)					
Alcooliques	8					5				
Moyenne		– 7	– 80	– 77	– 58,5		+ 32	– 115	– 46	– 61
Ecart moyen		± 40	± 61	± 40	± 23		± 17	± 15	± 23	± 26
Extrêmes			(–7 –326)	(–10–171)	(–23–146)		(+12 +75)	(–60–195)	(–13–102)	(–22–90)
Cirrhoses	3					3				
Moyenne		– 38	– 110	– 236	– 127		+ 23	– 134	– 246	– 67
Ecart moyen		± 25	± 68	± 33	± 31		± 10	± 90	± 160	± 18
Extrêmes		(0 – 60)	(–42–179)	(–203–269)	(–96–158)		(+9 +32)	(+4–249)	(0–380)	(–40–90)

(1) La concentration d'alcool varie de 700 à 1.200 gamma/ml.

- Tableau 3 -

Effets de l'alcool sur les taux d'N résiduel et du phosphore organique acido-soluble (Δ P 7') du plasma.

	Voie (1)	Temps après ingestion (0,8 g/kg ou perfusion (0,4 g/kg) d'alcool						Δ maxima %
		0	15'	30'	60'	150'	240'	
N résiduel g/L								
Normaux, 5 cas	V	0,14 ± 0,016	-	-	-	0,15 ± 0,014	-	+ 7 %
6 cas	O	0,146 ± 0,015	0,145 -	0,149 ± 0,011	0,155 ± 0,010	0,150 ± 0,013	0,147 ± 0,01	0
Alcooliques 4 cas	V	0,17 ± 0,020	-	-	-	0,250 ± 0,023	-	+ 47 %
12 cas	O	0,156 ± 0,027	0,173 ± 0,03	0,193 ± 0,025	0,203 ± 0,024	0,211 ± 0,061	0,185 ± 0,029	+ 36 %
Cirrhoses 7 cas	V	0,136 ± 0,022	-	-	-	0,230 ± 0,03	-	+ 69 %
(0,4g/kg) 4 cas	O	0,10	0,125	0,130	0,190	0,226	0,154	-
(0,8g/kg)12 cas	O	0,164 ± 0,029	0,201 ± 0,027	0,220 ± 0,030	0,240 ± 0,022	0,230 ± 0,035	0,207 ± 0,019	+ 46 %
Δ P 7' (P 7' - P.min.)								
Normaux		Moins de	1 mg/L					
Alcooliques 6 cas		1,35 ± 0,91	-	5,2 ± 1,7	4,5 ± 2,6	2,9 ± 2,5	-	-

(1) V = voie veineuse
O = voie orale

facteurs susceptibles d'activer ou d'inhiber ces voies métaboliques, reste à faire. A des doses proches des doses léthales, sur le Lapin, l'alcool élève l'azote résiduel du plasma. Il semble donc que chez l'alcoolique, le fonctionnement du système toxique se produise pour des taux anormalement bas.

Conclusion. — Pendant qu'il oxyde l'alcool, le plasma de l'alcoolique présente une activité peroxydasique. Le système de la xanthine oxydase, catalase ou celui d'une D-aminoacide-oxydase peuvent ainsi en 30 mn oxyder le quart de l'alcool présent. Le cyanure est inhibiteur. Le plasma du sujet normal n'a pas cette propriété de façon sensible.

Le taux de l'azote résiduel et du phosphore organique acido-soluble s'élevant conjointement chez l'alcoolique, il est possible que l'ingestion d'alcool produise une mobilisation de nucléotides tissulaires et leur oxydation couplée à celle de l'alcool. Ce système serait responsable de l'A. D. S. de l'alcool chez l'alcoolique. L'ensemble constituerait une voie dangereuse d'oxydation de l'alcool, expliquant la dénutrition qu'il entraîne chez l'alcoolique. La « toxicité » chronique de l'alcool trouverait là une première explication et peut-être un test d'alcoolisme.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) D. M. Keilin et E. F. Hartree, *Proc. Roy. Soc.* (London), 119, 1936, p. 141.

(2) J. Trémolières, A. Mosse, L. Lyon et J. Paschoud, *Presse Médicale*, 62, 1954, p. 1862-1864.

(3) E. Le Breton, *Ann. Physiol. et Phys.-Chim.-Biol.*, 12, 1936, 4 Mémoires : nº 1. p. 169-205; nº 2, p. 300-368; nº 3, p. 369-457; nº 4, p. 805-858.

(4) G. Schaeffer et E. Le Breton, *Physiologie générale des échanges d'énergie*. I. *L'action dynamique spécifique des protides, théories anciennes, théorie nouvelle*, Hermann et Cie, Paris, 1938.

(*Laboratoire de Nutrition humaine de l'I. N. H., Hôpital Bichat, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Effets d'une perfusion veineuse d'adrénaline sur la masse sanguine pulmonaire chez le Chien.* Note (*) de MM. **Georges Paulet** et **Jean Van den Driessche**, transmise par M. Henri Hermann.

La masse sanguine pulmonaire est augmentée au cours de perfusions veineuses d'adrénaline permettant d'obtenir des taux d'hormone plasmatique d'ordre physiologique.

De nombreux travaux ont montré que la masse sanguine pulmonaire (MSP) est augmentée au cours de certaines agressions : anoxie anoxique ([1], [2]), travail musculaire ([3], [4]), intoxication cyanhydrique ([5]).

Or, dans tous ces états de stress, la glande médullo-surrénale est fortement sollicitée et le taux de l'adrénaline dans le sang circulant nettement augmenté.

Il était permis de se demander si les modifications de la MSP ne sont pas en liaison avec cette décharge orthosympathique et il nous a dès lors, semblé intéressant de rechercher quelle était l'action sur la MSP d'une perfusion veineuse d'adrénaline.

Technique. — Nous avons opéré sur le chien chloralosé (0,08 g/kg), légèrement hépariné (2 mg/kg) et soumis à un traumatisme opératoire cervical minimal. Le débit cardiaque et la MSP sont mesurés selon la technique de Stewart et Hamilton à l'aide du bleu d'Evans (injection dans l'oreillette droite, prélèvement au niveau de la carotide).

Tableau I.

Débit cardiaque et masse sanguine pulmonaire au cours d'une perfusion continue d'adrénaline (1-2 μg/kg/mn) *d'une durée de* 10 mn.

Animal en expérience.	Perfusion adrénaline (μg/kg/mn).	Débit cardiaque (l/mn). avant.	pendant (*).	variation (%).	Masse sanguine pulmonaire (l). avant.	pendant (*).	variation (%).
Chien 22 kg......	2	7,12	11,00	+ 54,5	0,84	1,15	+37,2
» 26 »	2	5,90	10,00	+ 70	0,96	1,14	+19
» 20 »	2	3,45	5,74	+ 66	0,53	0,95	+80
» 25 »	1	5,90	12,60	+114	0,96	1,18	+23
20 »	1	3,45	7,46	+116	0,53	0,93	+76

(*) A la 8e minute de perfusion.

Moyennes { Augmentation débit cardiaque : + 84 %. Augmentation masse sanguine pulmonaire : + 47 %.

Perfusion d'adrénaline. — En comparant, d'une part, les taux sanguins d'adrénaline enregistrés au cours des différentes agressions et, d'autre part, le taux d'adrénaline trouvé dans le sang au cours de perfusions veineuses de cette hormone ([6]), nous avons opté pour un débit de perfusion de 1 à 2 μg/kg/mn/10 mn. Une telle perfusion place l'animal dans des conditions très voisines de celles qui caractérisent la réaction à une agression ([7]).

Résultats. — La perfusion de 1 à 2 µg d'adrénaline par kilogramme et par minute augmente le débit cardiaque de 84 % en moyenne et la MSP de 47 % en moyenne (tableau I).

Signification de ces résultats. — Nous avons volontairement parlé de masse sanguine pulmonaire bien que la méthode des colorants de Stewart et Hamilton telle que nous l'avons appliquée ne permette la mesure que d'une masse sanguine intrathoracique assez mal définie. Nous nous appuyons pour cela sur les arguments suivants :

1° La variation de la masse sanguine mesurée n'est pas proportionnelle à la variation du débit cardiaque (tableau I);

2° L'élimination du facteur cardiaque obtenue en effectuant des expériences analogues avec des doses d'adrénaline plus fortes, d'une part chez l'animal normal, d'autre part chez l'animal atropiné, ne modifie pas le phénomène (tableau II). Une perfusion d'adrénaline de 5 µg/kg/mn abaisse le débit cardiaque chez l'animal normal (par bradycardie réflexe) mais l'augmente chez l'animal dont le vague est paralysé par l'atropine. Malgré cette divergence d'action cardiaque, dans les deux lots d'animaux la masse sanguine mesurée est augmentée de façon identique; cette augmentation est, pour ces fortes doses d'adrénaline, inférieure à celle que nous avons trouvée au cours de perfusions plus faibles parce que, sans doute, l'hormone atteint ici un taux suffisant (extraphysiologique) pour exercer son action vasoconstrictive sur le réseau sanguin pulmonaire.

Les variations que nous avons observées intéressent donc bien la MSP elle-même.

TABLEAU II.

Perfusion d'adrénaline : 5 µg/kg/min.

Évolution du débit cardiaque et de la masse sanguine pulmonaire chez l'animal normal ou atropiné (0,2 mg/kg).

Animal en expérience.	DC (en l/mn).			MSP (l).			Variation globale moyenne.
	avant.	pendant.	Variation (%).	avant.	pendant.	Variation (%).	
Chien 22,8 kg	7,30	7,20	— 1,4	1,00	1,20	+20	DC = — 6 %
» 17 »	4,73	4,20	11,2	0,77	0,91	+18	MSP = + 22 %
» 22 »	7,12	6,75	— 5,2	0,84	1,08	+28	
» 9 » atropiné...	1,46	2,26	+ 54,8	0,20	0,23	+15	
» 20 » » ...	3,0	3,40	+ 13,3	0,47	0,51	+ 8,5	
» 15,5 » » ...	1,56	3,25	+108	0,21	0,32	+52	DC = + 58 %
» 23 » » ...	2,02	4,02	+100	0,50	0,67	+34	MSP = + 23 %
» 18 » » ...	7,70	8,90	+ 15,6	0,84	0,88	+ 5	

Conclusions. — Ainsi la masse sanguine pulmonaire est augmentée au cours d'une perfusion veineuse d'adrénaline permettant d'atteindre des taux plasmatiques d'ordre physiologique et tels qu'il est possible de les trouver au cours de différents stress.

Les modifications de la MSP observées au cours de ces stress peuvent donc être considérées comme liées à la décharge orthosympathique; en effet, une perfusion de noradrénaline provoque également une augmentation de la masse sanguine pulmonaire [8].

Ces résultats permettent de fournir une explication à certains phénomènes décrits et encore mal élucidés à savoir :

— la baisse progressive de la pression artérielle au cours d'une perfusion d'adrénaline : le sang fuyant les territoires périphérique et splanchnique en état de vasoconstriction intense (d'où baisse de la pression artérielle) pour s'accumuler progressivement dans le thorax;

— la perte de l'action hypertensive de l'adrénaline au cours de diverses agressions [anoxie [9], travail musculaire [10], intoxication cyanhydrique [11]].

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) D. M. Aviado, A. Cerletti, J. Alanis, P. H. Bulle et C. F. Schmidt, *Amer. J. Physiol.*, 169, 1952, p. 460-470.

(2) R. C. Stroud et H. L. Conn, *Amer. J. Physiol.*, 179, 1954, p. 119-122.

(3) E. Braunwald et E. R. Kelly, *J. Clin. Invest.*, 39, 1960, p. 413-419.

(4) G. Paulet et J. van den Driessche, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).

(5) G. Paulet, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 31-32.

(6) W. M. Manger, K. G. Wakim et J. L. Bollman, *Ch. Thomas*, Spingfield, U. S. A., 1959.

(7) J. Malmejac, G. Neverre et M. Bianchi, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2202.

(8) O. W. Shadle, J. C. Moore et D. M. Billig, *Circulat. Res.*, 3, 1955, p. 385-389.

(9) H. Hermann et F. Jourdan, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 1632.

(10) H. Hermann, J. Chatonnet et J. Vial, *Arch. Intern. Pharmacodyn. Thérap. Belg.*, 88, 1951, p. 333-341.

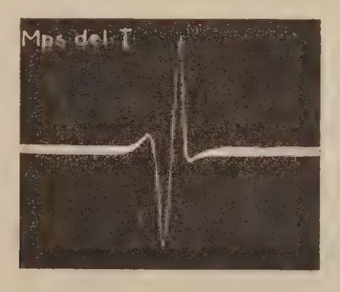
(11) H. Hermann et G. Paulet, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 672-674.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie, Rennes.*)

NEUROPHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Variation morphologique et fonctionnelle de l'organe électrique dans une même espèce de Mormyrides* (Mormyrops deliciosus *Leach*). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Gosse** et **Thomas Szabo**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Lissmann [1] a signalé le premier en 1958 l'allure polyphasique de la décharge électrique des Mormyrides. Nous avons observé au cours de nos expériences faites sur un grand nombre de genres et d'espèces, que la forme de la décharge polyphasique de ces Poissons variait d'une espèce à l'autre, ces variations étant dues à la configuration spécifique des électroplaques, unités constituantes des organes électriques. Nous avons constaté en outre que dans une même espèce la forme de la décharge est invariable.

Cependant, chez *Mormyrops deliciosus* (bassin du Congo supérieur), nous avons distingué deux sortes de sujets : les uns montrant une décharge polyphasique initialement négative, les autres une décharge initialement positive à l'extrémité caudale (*fig.* 1). Les examens histologiques four-



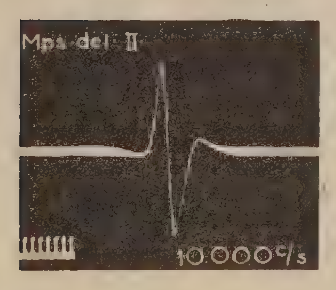


Fig. 1. — Enregistrement oscillographique de la décharge du *Mormyrops deliciosus* I (négatif-positif) et du *Mormyrops deliciosus* II (positif-négatif).

nissent l'explication de cette inversion de polarité : les électroplaques, qui sont de configuration identique (pédicules semblables et traversant la plaque), ont une position opposée dans les deux types d'organe : le pédicule

étant placé antérieurement à la plaque dans un cas, et postérieurement dans l'autre (*fig.* 2). Remarquons que dans les deux cas la face initialement dépolarisée n'est pas du côté de l'innervation, fait qui n'est qu'apparem-

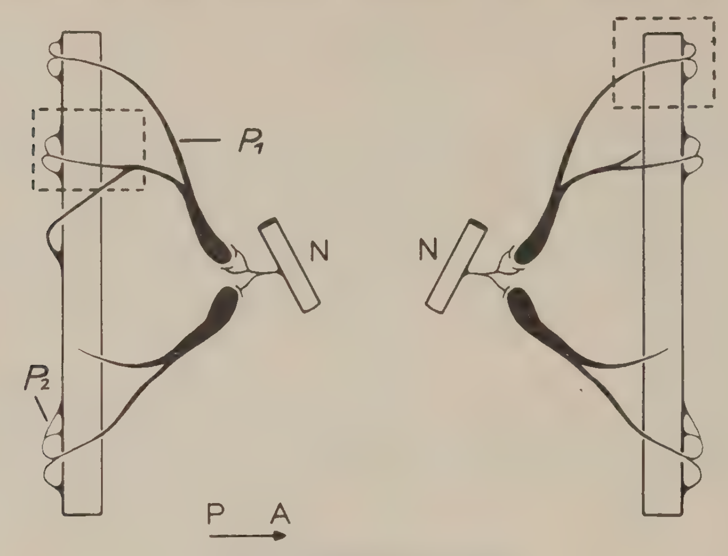
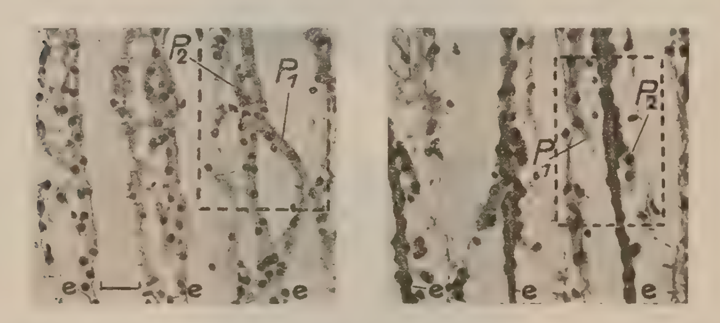


Fig. 2.

En haut : Dessin schématique de la configuration des électroplaques pédiculées montrant leur position opposée dans les deux cas; *Mormyrops deliciosus* I *à gauche*, *Mormyrops deliciosus* II *à droite*.

N, tronc nerveux; P 1 et P 2, parties proximale et distale du pédicule.

A → P, orientation antéro-postérieure.



En bas : Coupes histologiques des deux organes, illustrant l'exactitude des dessins schématiques. En pointillé les zones correspondantes. Les électroplaques sont repérées par la lettre *e*, le reste du tissu coloré indiquant des débris de conjonctif. Haem.-eos. Trait = 25 μ.

ment contraire à la règle de Pacini, car en réalité la membrane du pédicule fusionne avec la face située du côté opposé à celui-ci (pédicule perforant).

La question se pose de savoir s'il s'agit là d'espèces différentes ou de variations individuelles d'une même espèce. D'importantes variations systématiques signalées chez *Mormyrops deliciosus* (Johnels, 1954 [2]);

Steindachner, 1894 ([3]); Fowler, 1920 ([4]); Boulanger, 1898-1900 ([5]); Poll, 1946 ([6])] rendaient plausible, *a priori*, une variation intra-spécifique. Les cotes systématiques obtenues sur huit sujets sont les suivantes :

	Positif-négatif.				Négatif-positif.			
Nombre de rayons dorsaux...	25	25	26	25	26	25	27	25
Nombre de rayons anaux...	46	47	49	47	48	47	50	45
Écailles autour pédoncule... caudal	14	16	16	14	16	14	16	14
Longueur standard/hauteur	5,9	5,4	5,7	5,8	6,1	5,8	6,6	5,45
Longueur standard/tête....	3,5	3,7	3,8	3,9	3,6	3,8	3,8	3,8
Tête/museau	4,5	4	4,5	4,5	4,15	4,15	4,5	4,5
Tête/œil	9	9,3	9	10,3	9	9	9,8	9
Museau/œil	2	2,3	2	2,3	2,16	2,16	2,16	2
Pédoncule longueur/hauteur	**2,4**	**2,45**	**2,75**	**2,7**	**3**	**3**	**2,75**	**3,3**
Tête/longueur pédoncule caudal	3	2,55	2,46	2,25	2,25	2,5	2,68	2,10
Longueur standard/longueur pédoncule caudal	10,5	9,35	9,35	8,75	8,2	8,7	10,3	8

Ces nombres n'indiquent aucune différence concluante; tout au plus peut-on entrevoir un allongement du pédoncule caudal (chiffres en gras) des spécimens ayant une décharge initialement négative. Remarquons cependant qu'au plus long pédoncule caudal ne correspond pas un plus grand nombre d'électroplaques; dans l'un ou l'autre cas leur nombre peut varier de 150 à 200.

Il faut donc admettre que des variations individuelles relativement importantes peuvent exister dans les organes électriques des Mormyrides d'une même espèce; elles sont peut-être liées au sexe que nous n'avons pas pu identifier sur nos très jeunes spécimens (longueur standard : 95-140 mm).

(*) Séance du 24 octobre 1960.

([1]) H. W. LISSMANN, *J. exp. Biol.*, 35, 1958, p. 156.
([2]) A. G. JOHNELS, *Arkiv. för Zoolog.*, Stockholm, 6, 1954, p. 327.
([3]) F. STEINDACHNER, *Die Fische Liberia's, Notes Leyden Mus.*, 16, 1894.
([4]) H. W. FOWLER, *Ann. S. Afr. Mus. Proc.*, 56, 1920.
([5]) G. A. BOULANGER, *Ann. Mus. Congo. Zool.*, 1898-1900.
([6]) M. POLL, *Ann. Mus. Congo Belge*, C. Ser., 1, 4 : 3, 1946.

(Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Isolement de peptides iodés à partir de l'extrait trichloracétique de glandes thyroïdes de mammifères. Activité biologique de ces peptides.* Note (*) de MM. **Serge Lissitzky, Jean Gregoire,** Mmes **Jana Gregoire** et **Nicole Limozin**, présentée par M. Robert Courrier.

Plusieurs peptides iodés ont été caractérisés dans l'extrait trichloracétique de thyroïdes de mammifères. L'un d'entre eux a été isolé à l'état purifié, sa composition en acides aminés a été étudiée ainsi que son activité biologique sur l'incorporation de l'iodure sous forme organique dans des coupes de glande thyroïde en survie.

Nous avions indiqué précédemment [1] que l'extrait trichloracétique de glandes thyroïdes de bœuf et de mouton renferme des composés organiques iodés différents des iodotyrosines et des iodothyronines, nous démontrons dans la présente Note la nature peptidique de ces corps.

Isolement. — Les thyroïdes d'un ou deux animaux ayant reçu 24 à 72 h avant le sacrifice une dose traceuse de ^{131}INa (10 à 20 μC/kg) sont mélangées à celles d'un lot de glandes entraîneur (500 g) provenant d'animaux d'abattoirs. Toutes les glandes ont été rapidement prélevées et recueillies dans l'azote liquide. Elles ont été ensuite homogénéisées en présence d'acide trichloracétique 0,6 N à 0° C. Après centrifugation l'extrait a été débarrassé de l'acide trichloracétique par agitation avec de l'éther. L'extrait, amené à pH 8 par addition de NH_4OH, a été chromatographié sur colonne d'échangeur d'anions « Dowex 1-X-10 » à la température de 4° C selon le procédé d'Hurlbert et coll. [2]. Les composés iodés ont été repérés par leur radioactivité et par leur position par rapport aux nucléotides libres. Des courbes d'élution reproductibles ont été obtenues (*fig.* 1) mettant en évidence quatre pics radioactifs correspondant aux peptides iodés (A, B), à la monoiodotyrosine (C), à la diiodotyrosine (D). Chacune des fractions peptidiques renferme deux constituants iodés A_1, A_2 et B_1, B_2 dont l'un est majoritaire (*fig.* 2 *a*).

Purification du peptide B_1. — La chromatographie préparative sur papier de la fraction B [solvant *n*-butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17), durée de développement, 48 h] permet de séparer le composé B_1 des substances contaminantes (acides aminés libres, nucléotides, nucléosides, xanthine, acide urocanique) et de l'isoler par élution à l'eau. B_1 peut être purifié ultérieurement par filtration sur gel de dextrane (Sephadex G-25) [3] en utilisant l'eau comme éluant et sa pureté contrôlée par chromatographie sur papier (*fig.* 2 *b*).

Composition en acides aminés. — L'hydrolyse du peptide (B_1) par HCl 6 N, 18 h à 110° libère les acides aminés suivants qu'on sépare par chromatographie bidimensionnelle sur papier : 1° butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17) ; 2° phénol saturé d'eau en atmosphère de NH_3 : acides

aspartique et glutamique, sérine, glycine, alanine, valine, phénylalanine, leucines, tyrosine à différents degrés d'iodation (MIT, DIT) (selon l'échantillon analysé). On notera particulièrement l'absence d'acides diaminés et de thyroxine.

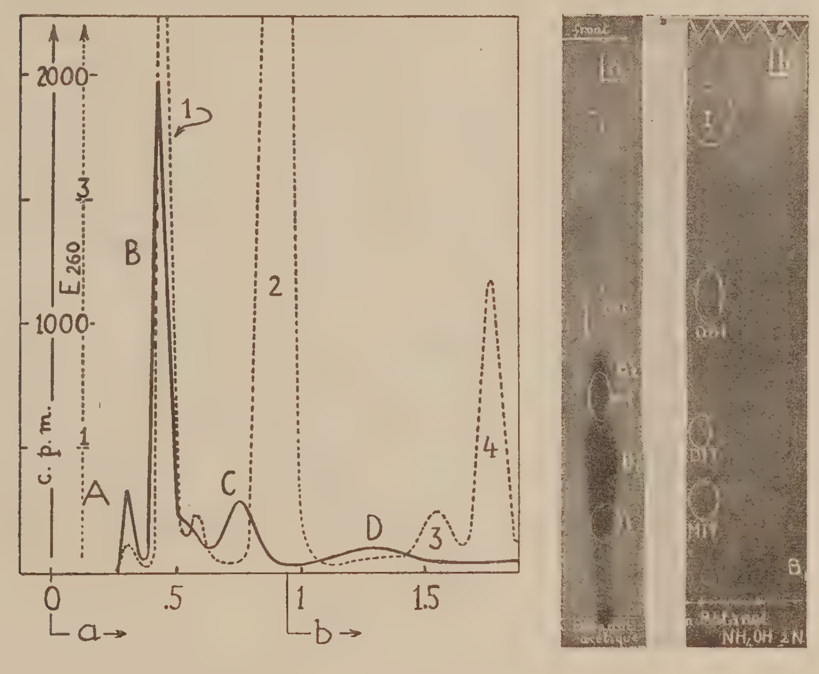


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Chromatographie d'un extrait de 250 g de thyroïdes de bœuf sur échangeur d'anions « Dowex 1-X-10 » (formiate) 200-400 mailles. Colonne de résine de 30 × 1,8 cm. Élution par gradient d'acidité à l'aide du dispositif décrit antérieurement ([1]). Ballon mélangeur de 1 l. *a.* acide formique 0,5 N; *b.* acide formique 4 N.

Abscisses : volume d'éluant en litres. Ordonnées : en traits pleins, radioactivité de l'éluat en coups/mn/ml; en pointillé : D. O. de l'éluat à $\lambda = 260$ mμ; pics, n° 1 : DPN-CMP$_5$; n° 2 : AMP$_5$; n° 3 : TPN; n° 4 : GMP$_5$.

Fig. 2. — Radioautographie de chromatogrammes permettant l'individualisation des peptides B_1 et B_2 par rapport aux acides aminés iodés connus. *a.* *n*-butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17); *b.* *n*-butanol-NH_4OH 2N. Les taches en traits pleins correspondent à la position des témoins (I^-, MIT, DIT, T_4, DIH).

Sur le plan quantitatif la radioactivité de l'extrait trichloracétique représente 1 à 2,5 % de l'activité totale des glandes. Les proportions de A et de B rapportées à la radioactivité totale de l'éluat du « Dowex » varient en fonction du temps après l'injection de l'iodure radioactif, A passant de 1,7 % (24 h) à 14 % (72 h) et B de 42 à 25 %. Il s'agit donc vraisemblablement de corps ayant entre eux une relation métabolique. Les proportions relatives entre iodotyrosines d'une part, peptides iodés et iodotyrosines totales d'autre part, peuvent varier dans d'assez larges limites.

Activité biologique. — Des coupes de thyroïde de mouton (150 mg) ont été mises à incuber dans une solution de Krebs-Ringer phosphate à pH 7,4 en présence de ^{131}INa (4 μC) et de peptides (bruts ou purifiés). Après 45 mn, elles ont été homogénéisées puis digérées par la pancréatine. L'hydrolysat a été analysé par chromatographie sur papier et la radioactivité du chromatogramme enregistrée, ce qui permet de mettre en évidence l'incorporation de l'iodure dans la thyroglobuline sous forme de MIT et DIT. Cette incorporation est dans la plupart des essais inhibée par l'addition des peptides iodés au milieu d'incubation. Ces peptides paraissent donc se comporter comme des inhibiteurs naturels de la biosynthèse des hormones thyroïdiennes. Leur rôle dans la régulation de cette biosynthèse à l'état physiologique est à l'étude. Un compte rendu détaillé de ces expériences sera publié par ailleurs.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) S. Lissitzky, J. Gregoire, N. Limozin et J. Grégoire, *Biochim. Biophys. Acta*, 35, 1959, p. 565.

(2) R. B. Hurlbert, H. Schmitz, A. F. Brumm et V. R. Potter, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 23.

(3) J. Porath et P. Flodin, *Nature*, 183, 1959, p. 1657.

(4) J. Grégoire, J. Grégoire et N. Limozin, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 767.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Marseille.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *L'effet chromatoclasique de l'oxyde d'éthylène : action sur les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques.* Note de MM. **J. André Thomas**, **Guy Deysson** et **Jacques Cozette**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'oxyde d'éthylène $O\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$ composé fortement bactéricide et virulicide, a été reconnu doué de propriétés mutagènes chez la Drosophile et chez des Végétaux ([1]), ([2]). Il figure sur une liste de composés provoquant des fragmentations chromosomiques chez la Fève ([3]). Son influence, à l'état gazeux, a été étudiée sur les mitoses des tubes polliniques de *Tradescantia* ([4]). Les propriétés de l'oxyde d'éthylène ont été rapportées à une action alkylante qui pourrait s'expliquer par la forte réactivité de ce composé, capable de se combiner, par hydroxyéthylation, aussi bien aux groupements amines qu'aux groupements carboxyles, thiols et hydroxyles des protéines ([5]), ([6]). L'étude des modalités de la réaction de l'oxyde d'éthylène sur divers corps biologiques importants a été entreprise ([7]), ([8]).

1. Action chromatoclasique. — Nos expériences sont pratiquées sur des bulbes d'Ail (*Allium sativum* L.), dont les racines sont plongées dans des solutions de liquide de Knop dilué au demi, auxquelles sont ajoutées, immédiatement avant le début de chaque intervention diverses quantités, en volume, d'oxyde d'éthylène liquide. *Le traitement est uniformément fixé à* 1 h. Aussitôt après celui-ci, les bulbes sont remis sur liquide de Knop dilué au demi, dans lequel baignent les racines, et des méristèmes radiculaires sont prélevés à intervalles réguliers pendant plusieurs jours, colorés par l'orcéine acétique et dissociés entre lame et lamelle.

1° *Effet immédiat.* — Après 1 h de traitement, aux concentrations inférieures ou égales à 0,50 %, les méristèmes ont un aspect cytologique normal; à celles comprises entre 0,60 et 1 %, de rares mitoses présentent des ponts chromosomiques, des télophases sont assez souvent dépourvues de phragmoplaste.

2° *Effets ultérieurs.* — *a.* Lorsque la concentration mise en œuvre est forte, soit de l'ordre de 1 %, toutes les mitoses qui étaient en cours au moment du traitement dégénèrent : les méta et anaphases présentent de l'érosion chromosomique, les ana et télophases sont parfois pluripolaires et montrent toujours des ponts d'agglutination multiple (*fig.* 1, 2 et 3), alors que la structure des noyaux en interphase et en prophase n'est pas altérée. La différence de sensibilité qui est alors manifestée entre les cellules quiescentes et les cellules en mitose est très nette : c'est à partir du moment où les chromosomes sont individualisés en cours de mitose qu'ils deviennent particulièrement sensibles à l'oxyde d'éthylène. Toutefois,

ce traitement conduit, dans la suite, à la mort de toutes les cellules et nous n'avons pas réussi, en diminuant sa durée, à obtenir un effet mitostatique durable sans altération des cellules quiescentes.

b. Si la concentration est de 0,50 %, un *effet radiomimétique typique* se manifeste : le traitement de 1 h est suivi de l'achèvement des mitoses en cours, avec apparition de nombreuses cellules binucléées; puis survient une période de 24 h environ sans mitose, enfin apparaît une reprise de l'activité mitotique, mais avec chromatoclasie importante : en effet, entre 2 et 5 jours, d'assez nombreux chromosomes présentent des fragmentations (*fig.* 4, 5 et 6).

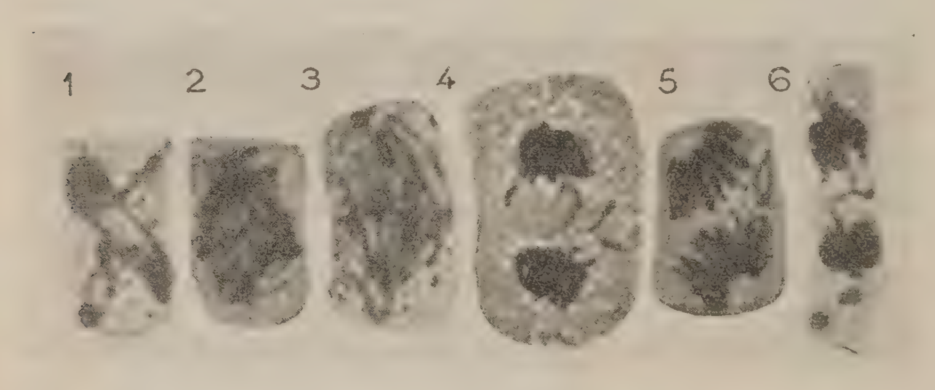
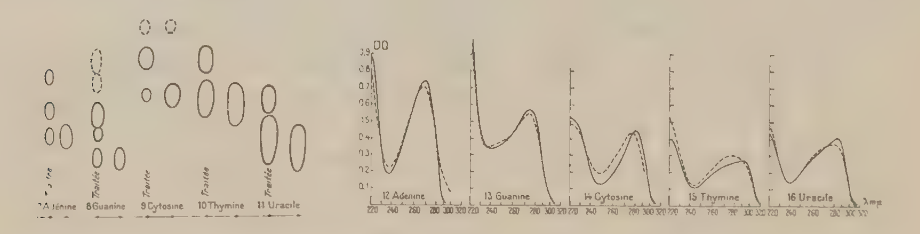


Fig. 1 à 6.

Méristèmes radiculaires de *Allium sativum* L. *a.* Solution d'oxyde d'éthylène pendant 1 h; *b.* puis retour au liquide de Knop dilué au demi. 1, 2, 3 : *a.* 1 %; *b.* 3 h : forte agglutination des chromosomes en anaphase et télophase. 4, 5, 6 : *a.* 0,5 %; *b.* 3 jours : fragmentations chromosomiques.



c. Quand la concentration est de 0,20 %, une mitodépression temporaire est observée et la reprise mitotique s'accompagne encore de l'apparition d'un certain nombre de fragmentations chromosomiques; enfin, à la concentration de 0,10 %, le traitement est inefficace.

2. Action sur les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques. — Les bases sont dissoutes à 0,03 M dans NaOH N/10. L'oxyde d'éthylène froid est ajouté aux solutions (2 ml pour 10 ml); après un délai de 15 mn à la température du laboratoire, il est chassé par barbotage d'air et réchauffement. Les solutions ainsi traitées sont

chromatographiées sur papier, en phase ascendante, les chromatogrammes étant révélés sur papier photographique par la lumière ultraviolette. D'autre part, ces mêmes solutions, diluées 500 fois dans NaOH N/10, sont analysées au spectrophotomètre enregistreur.

1° *Bases puriques.* — La chromatographie en propanol chlorhydrique montre que l'oxyde d'éthylène provoque, en milieu alcalin, la formation de deux corps à partir de l'adénine (*fig.* 7) et vraisemblablement de quatre corps à partir de la guanine, dont deux en faible quantité (*fig.* 8). Les spectres d'absorption en lumière ultraviolette sont peu modifiés : ils présentent principalement (*courbes pointillées*) un abaissement et un très faible déplacement du maximum vers les courtes longueurs d'onde (*fig.* 12 et 13).

2° *Bases pyrimidiques.* — La chromatographie en butanol saturé d'eau (thymine et uracile) et en propanol chlorhydrique (cytosine) montre que l'oxyde d'éthylène provoque, en milieu alcalin, la formation d'un corps à partir de chacune des bases pyrimidiques (*fig.* 9, 10 et 11). Les spectres d'absorption en lumière ultraviolette sont plus modifiés que dans le cas des bases puriques : ils présentent surtout (*courbes pointillées*) un déplacement plus marqué du maximum vers les courtes longueurs d'onde (*fig.* 14, 15 et 16).

Conclusions. — 1° L'oxyde d'éthylène a une action radiomimétique forte sur les chromosomes; 2° Il réagit avec les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques, en formant avec elles de nouveaux corps.

(1) M. J. Bird, *J. Genet.*, 50, 1952, p. 480.
(2) L. Ehrenberg et A. Gustafsson, *Hereditas*, 43, 1957, p. 595.
(3) A. Loveless, *Nature*, 167, 1951, p. 338.
(4) H. Smith et T. Lotfy, *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 589.
(5) H. L. Fraenkel-Conrat, *J. Biol. Chem.*, 154, 1944, p. 227.
(6) C. R. Phillips, *Bacteriol. Rev.*, 16, 1952, p. 135.
(7) H. G. Windmueller, C. J. Ackerman, H. Bakerman et O. Mickelsen, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 889.
(8) H. G. Windmueller, C. J. Ackerman et R. W. Engel, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 895.

(Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne.)

RADIOBIOLOGIE. — *Transformation partielle de l'oxyhémoglobine en méthémoglobine dans le sang du Rat soumis à l'administration de rayons X.* Note de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Après l'administration *in toto* de rayons X, le sang du Rat présente un taux notable de méthémoglobine. Ce taux est sensiblement proportionnel à la dose administrée.

On sait qu'une irradiation *in toto* n'exerce pas une influence immédiate sur la formule rouge, laquelle ne répercute qu'avec un retard de plusieurs jours les altérations des systèmes érytropoïétiques.

Au contraire, nous avons constaté que l'activation de l'oxygène par le rayonnement intéresse sur le champ l'oxyhémoglobine (Fe_{II}) et entraîne sa transformation partielle en méthémoglobine (Fe_{III}), l'oxygène, agent essentiel des radiolésions agissant, dès son activation, sur l'hémoglobine qui le transporte.

L'expérience a été faite en irradiant, en totalité, des rats albinos mâles (poids moyen : 200-250 g), avec une source du type « Véga » (250 kV; intensité : 12 mA; filtration par 2 mm aluminium + 0,3 mm cuivre; distance anticathode/peau : 47 cm; durée de l'irradiation : 12 mn pour 950 r).

La méthémoglobine est dosée par la méthode de Laruelle. 0,2 ml du sang d'un animal témoin non traité, recueilli sur héparine, après lavage avec du sérum physiologique, est hémolysé par adjonction d'un mélange, à quantités égales, d'eau et de tampon à pH 6,2. On compare cette solution au spectrophotomètre (raie 6 300 Å) avec une solution identique, mais traitée par le ferricyanure de potassium de façon à assurer sa transformation totale en méthémoglobine. Après répétition de ces opérations avec le sang de l'animal irradié, un calcul simple permet de connaître le taux de ce sang en méthémoglobine. La méthode est précise et sa sensibilité est supérieure à 1 %. Le sang des animaux témoins ne contient pas de méthémoglobine.

Dans nos expériences, les rats ont été soumis à différentes doses d'irradiation. Dans chaque cas, quatre animaux étaient traités simultanément. Le tableau présente la moyenne des résultats obtenus :

Pourcentage de méthémoglobine dans le sang des rats irradiés.

Dose	Temps en heures écoulé entre la fin de l'irradiation et la prise de sang.				
(r).	0.	4.	24-28.	48.	72.
500	2,1 %	0 %	0 %	0 %	0,9 %
700	0,	2,8	1,8	0,8	2,2
950	0,5	0,7	1,4	3,2	2.3
1500	3,3	3,1			

On constate que le taux et la persistance de la méthémoglobine sont sensiblement proportionnels à la dose administrée [1].

[1] Ce fait est à rapprocher de la transformation *in vitro* de l'hémoglobine en méthémoglobine par exposition au radiocobalt (E. Afifi, M. Haissinsky et J. Pucheault, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 118).

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *L'action du 2-amino-2 hydroxymethyl-1, 3-propanediol sur la glycosurie produite par la phloridzine.* Note (*) de MM. **Gabriel G. Nahas** et **Serge J. Dos**, présentée par M. Albert Policard.

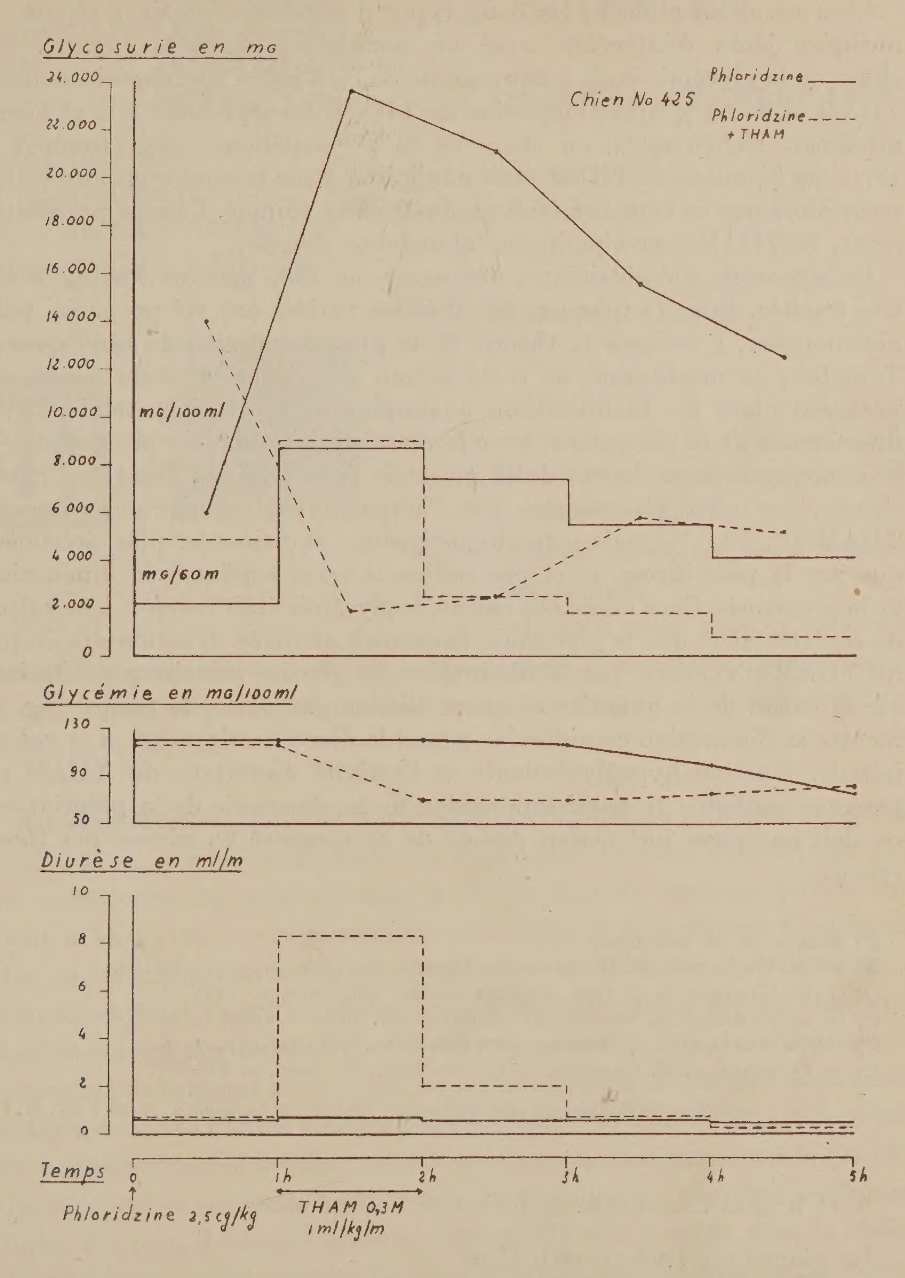
L'administration intraveineuse du 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol (THAM) à 0,3 à 0,4 M à raison de 1 ml/kg/mn, pendant 1 h amène une disparition presque complète de la glycosurie produite par une injection sous cutanée de phloridzine. Cette action paraît s'exercer à l'échelon de la réabsorption tubulaire.

Une Note précédente [2] a montré que l'injection intraveineuse du 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol ou tri-(hydroxyméthyl) aminométhane (THAM) à la dose de 1-2 gm/kg a une faible activité hypoglycémiante chez le chien diabétique, tout en produisant une suppression presque complète de la glycosurie. Cette action remarquable ne s'accompagnait que d'une baisse de 10 à 30 % du taux du glucose sanguin qui demeurait toujours au-dessus de 250 mg %. Elle durait plus que l'augmentation de la diurèse provoquée par la perfusion de THAM. En vue d'étudier l'effet du THAM sur la glycosurie due à l'intoxication phloridzinique, sept chiens furent rendus glycosuriques par l'injection sous-cutanée de phloridzine dissoute dans du propylèneglycol (0,1 g de phloridzine pour 1 ml) selon la technique de Weissberger [3]. La glycosurie est presque immédiate. La glycémie, était mesurée d'heure en heure pendant 4 à 5 h et la diurèse régulièrement notée. Les animaux étaient alors repartis en deux groupes.

Dans le premier groupe (4 chiens), on étudiait la courbe de la glycosurie en fonction du temps et de la dose initiale de phloridzine. Deux chiens en recevaient une dose unique de 0,025 g/kg. La glycémie diminuait d'environ 30 % au cours de l'expérience. Après la 2e heure, la glycosurie était d'environ 8 500 mg % chez un chien et de 13 000 mg % chez l'autre. Les deux autres chiens étaient traités de la même façon mais avec une dose initiale de 0,07 g par kilogramme de phloridzine. La chute de la glycémie était du même ordre. La glycosurie atteignait 23 240 mg % à la 2e heure chez un chien puis se maintenait en plateau. Elle montait à 15 600 mg % chez l'autre et diminuait ensuite régulièrement jusqu'à 50 % de cette valeur à la fin de l'expérience, probablement par irrégularité d'absorption de la préparation de phloridzine. Ce chien, toutefois, était encore glycosurique 48 h plus tard. Dans tous les cas, le niveau de la diurèse s'écartait peu de sa valeur de contrôle.

Le second groupe (2 chiens) était traité de façon similaire. Toutefois, 1 h après l'injection de 0,07 g par kilogramme de phloridzine, une solution de THAM était administrée par perfusion intraveineuse au rythme de 1ml/kg/mn et à une concentration molaire de 0,3 et 0,4 respectivement pendant 1 h. Le taux de la glycémie tombait à 50 % de sa valeur à la fin

de l'injection de THAM et remontait ensuite progressivement, reprenant même sa valeur de contrôle à la fin de l'expérience chez le chien ayant



reçu la solution de THAM la plus concentrée. Chez le même animal, la glycosurie de 12 000 mg % au début de la perfusion de THAM tombait à 260 mg % 1 h après son arrêt. Chez le chien traité par le THAM à 0,3 M,

les chiffres étaient de 7 310 et 450 mg %. Dans les deux cas, une diurèse importante, atteignant jusqu'à 10 ml/mn s'établissait.

Chez un dernier chien, les deux types d'expériences étaient répétés à quelques jours d'intervalle avec de semblables résultats (*fig.* 1). La chute de la glycémie était à nouveau de 30 % à la fin de l'expérience sans THAM et de 50 % après l'injection de THAM. La glycosurie à la 2e heure atteignait 23,610 mg % au cours de la 1re expérience mais tombait à 18,70 mg % quand le THAM était administré pour remonter ensuite lentement alors que ce composé était graduellement éliminé. Comme précédemment, le THAM provoquait une abondante diurèse.

La glycosurie phloridzinique, découverte en 1886 par von Mering, a été très étudiée. Pour l'expliquer, des théories variées ont été proposée, puis abandonnées, y compris la théorie de la phosphorylation de Lundsgaard. Toutefois, la localisation de cette action au niveau du tube rénal, ou prennent place des modifications anatomiques [5] est bien établie. Cette interférence de la phloridzine avec la réabsorption tubulaire du glucose [1] s'accompagne d'une baisse de la glycémie (von Mering). Dans nos expériences, cet effet est exagéré par l'action hypoglycémiante propre du THAM [3], [4], [6], mais cette hypoglycémie surrajoutée, plus éphémère que par la phloridzine, n'est pas suffisante pour expliquer la diminution de la glycosurie. Chez un de nos chiens, la glycémie était revenue à sa valeur de contrôle alors que la glycosurie demeurait abaissée. L'action diurétique du THAM n'explique pas la diminution du glucose urinaire par dilution, car le calcul de la quantité de sucre éliminé par unité de temps (*fig.* 1) montre sa diminution considérable quand la diurèse est revenue à sa valeur initiale. L'action hypoglycémiante et l'activité diurétique du THAM ne pouvant expliquer la quasi-suppression de la glycosurie de la phloridzine, on doit envisager une action directe de ce composé au niveau des tubes rénaux.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

[1] F. W. Mc Kee et W. B. Hawkins, *Physiol. Rev.*, 23, 1945, p. 255-280.
[2] G. G. Nahas et S. J. Dos, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1145.
[3] G. G. Nahas, S. J. Dos et J. C. Ligou, *Clin. Res.*, 8, 1960, p. 27.
[4] G. G. Nahas et J. C. Ligou, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2246.
[5] A. Policard et M. Garnier, *C. R. Soc. Biol.*, 62, 1907, p. 834-836.

(*College of Physicians and Surgeons, Université Columbia, New-York, N.Y.*)

A 16 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m.

L. B.